

CARL GRAEBE (1841-1927) - LEBEN, WERK UND WIRKEN
IM SPIEGEL SEINES BRIEFLICHEN NACHLASSES

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Elisabeth Vaupel
1987

CARL GRAEBE (1841-1927) - LEBEN, WERK UND WIRKEN
IM SPIEGEL SEINES BRIEFLICHEN NACHLASSES

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Elisabeth Vaupel

1987

Hinweis für den Benutzer dieser Arbeit:

Zu dieser Arbeit ist ein umfangreicher dokumentarischer Quellenband erschienen, in dem die wichtigsten benutzten Quellmaterialien transkribiert und ediert wurden. Dieser dokumentarische Quellenband wurde nach § 17 Abs. 3 der Promotionsordnung der Fakultät (Fassung vom 5.3.1981) nicht vervielfältigt. Er ist für Interessenten aber in der Bibliothek des Deutschen Museums zugänglich und kann dort unter der Signatur 1988 B 15 eingesehen und ausgeliehen werden.

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c.mult. R. Schmitz (Marburg)
Prof. Dr. F. Eiden (München)
Priv.Do. Dr. Dr. Chr. Habrich (München)
Dr. O. Krätz (München)

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1987

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort

1.	<u>Jugend in Frankfurt am Main (1841-1857)</u>	1
2.	<u>Maschinenbaustudium bei Ferdinand Redtenbacher</u>	
	<u>in Karlsruhe (Herbst 1858 - Herbst 1860)</u>	11
2.1.	Studentenleben	19
2.2.	Ein Aufbaustudium wird geplant	20
3.	<u>Chemiestudium bei Robert Bunsen in Heidelberg</u>	
	<u>(Herbst 1860 - Frühjahr 1862)</u>	23
3.1.	Die Promotion	28
4.	<u>Studium der organischen Chemie bei Hermann</u>	
	<u>Kolbe in Marburg (Sommer 1862)</u>	29
4.1.	Kolbe als Vertreter einer modifizierten	
	Radikaltheorie	32
5.	<u>Assistent bei Robert Bunsen in Heidelberg</u>	
	<u>(Herbst 1862 - Frühjahr 1864)</u>	37
6.	<u>Überangebot an Chemikern und Gründertätigkeit</u>	
	<u>der chemischen Industrie</u>	47
6.1.	Der Aufstieg der Farbstoffindustrie in	
	Deutschland	49
7.	<u>Industriechemiker bei den Farbwerken von</u>	
	<u>Meister Lucius & Co. in Hoechst am Main</u>	
	<u>(Frühjahr 1864 - Herbst 1864)</u>	52

8.	<u>Studium der organischen Chemie bei Emil Erlenmeyer</u>	
	<u>in Heidelberg (Frühjahr 1865 - Herbst 1865)</u>	55
8.1.	Erlenmeyer als Vorkämpfer für die Strukturchemie	56
8.2.	Graebes Arbeiten in Erlenmeyers Labor	59
9.	<u>Mitarbeiter von Adolf Baeyer in Berlin</u>	
	<u>(Herbst 1865 - Herbst 1869)</u>	62
9.1.	Graebe und die Deutsche Chemische Gesellschaft	64
9.2.	Assistent im Laboratorium der Berliner Gewerbeakademie	65
9.3.	Der Leitfaden: Kekulé's Benzoltheorie	71
9.4.	Der Einfluß Baeyers und Kekulé's auf Graebes Berliner Arbeiten	75
9.5.	Additionsreaktionen am aromatischen Kern: Die alicyclischen Verbindungen	81
9.5.1.	Kekulé's Vorstellungen über die Konstitution alicyclischer Verbindungen	86
9.5.2.	Graebes Vorstellungen über die Konstitution hydroaromatischer Verbindungen	90
9.5.3.	Stellenwert und Bedeutung der Graebeschen Untersuchungen über die "Additionsprodukte" der aromatischen Verbindungen	94
9.6.	Die Chinone	95
9.6.1.	Graebes Chinonformel	96
9.6.2.	Fittigs Chinonformel	103
9.6.3.	Bedeutung der Chinon-Untersuchungen für Graebes Oeuvre	107
9.7.	Das Naphthalin	109
9.7.1.	Die industrielle Bedeutung von Graebes Arbeiten über das Naphthalin und seine Derivate	114
9.8.	Das Alizarin	122
9.8.1.	Die Konstitutionsaufklärung des Alizarins	123
9.8.2.	Die Synthese des Alizarins	130

9.8.2.1.	Die Brommethode	134
a)	Die "erste" Brommethode	134
b)	Die "zweite" Brommethode	136
9.8.2.2.	Pläne zur industriellen Verwertung der Alizarinsynthese	141
a)	Verhandlungen mit Hoechst	144
b)	Der Alizarinvertrag mit der BASF	147
9.8.2.3.	Die Sulfonsäuremethode	151
a)	Die Sulfonierungsreaktion	159
b)	Die Alkalischmelze	168
9.8.2.4.	Die Rezeption und die Bedeutung der Alizarinsynthese	176
<u>10.</u>	<u>Graebes Habilitation in Leipzig</u> <u>(Wintersemester 1868/69)</u>	181
<u>11.</u>	<u>Professur in Königsberg</u> <u>(Sommer 1870 - Winter 1875)</u>	190
11.1.	Der psychische Zusammenbruch	197
11.2.	Graebes Arbeiten in Königsberg	203
11.2.1.	Graebes Beiträge zur Konstitutionsauf- klärung der Triphenylmethanfarbstoffe	204
11.2.1.1.	Arbeiten über die Diphenylmethan- farbstoffe	217
11.2.2.	Graebes Arbeiten über die Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers	221
11.2.2.1.	Das Carbazol	222
11.2.2.2.	Das Acridin	233
11.2.2.3.	Arbeiten über kondensierte aromatische Ringsysteme: Die Strukturaufklärung der isomeren Kohlenwasserstoffe Anthracen und Phenanthren	246

12.	<u>Graebes literarische Interessen</u>	254
13.	<u>Graebes politischer Standpunkt</u>	264
14.	<u>Graebes Verhältnis zu Kirche, Religion</u> <u>und Philosophie</u>	277
15.	<u>Rekonvaleszenzzeit in Zürich</u> <u>(Januar 1877 - Oktober 1878)</u>	288
15.1.	Graebes Arbeiten in Zürich: Die Struktur- aufklärung des Alizarinblaus	291
15.2.	Bemühungen um einen Wiedereinstieg in die Professorenlaufbahn	301
16.	<u>Professur in Genf</u> <u>(Herbst 1878 - Herbst 1906)</u>	304
16.1.	Die Genfer Universitätsreform	305
16.2.	Der Bau der Ecole de Chimie	312
16.3.	Graebes Unterrichtstätigkeit in Genf	314
16.4.	Graebes Analysenführer	322
16.5.	Graebes Experimentalarbeiten in Genf	325
16.5.1.	Der Genfer Nomenklaturkongress	327
16.5.2.	Arbeiten über Xanthonfarbstoffe	332
16.5.2.1.	Indischgelb: Vorkommen, Gewinnung, Verwendung	334
16.5.2.2.	Graebes Anteil an der Strukturauf- klärung des Euxanthon und anderer Xanthonderivate	335
16.5.2.3.	Die Euxanthon synthese	345
16.5.3.	Die Einführung des Methylierungsmittels Dimethylsulfat	353
16.5.4.	Formen der Zusammenarbeit zwischen Graebe und der chemischen Industrie	358
16.5.5.	Graebes Beiträge zur Entwicklung einer Farbstofftheorie	374

16.6.	Nationale Spannungen	383
16.7.	Resignation	389
17.	<u>Lebensabend in Frankfurt am Main</u>	
	(Herbst 1906 - Januar 1927)	391
17.1.	Graebe als Chemiehistoriker	399
17.1.1.	Graebes "Geschichte der organischen Chemie"	406
17.2.	Der Erste Weltkrieg im Spiegel der Briefe von und an Graebe	415
17.3.	Die Inflation	421
	<u>Zusammenfassung</u>	429
	<u>Abkürzungs- und Quellenverzeichnis</u>	433
	<u>Anmerkungen</u>	435
	Vorwort	435
1.	Jugend in Frankfurt am Main (1841-1857)	435
2.	Maschinenbaustudium bei Ferdinand Redtenbacher in Karlsruhe (Herbst 1858 - Herbst 1860)	440
3.	Chemiestudium bei Robert Bunsen in Heidelberg (Herbst 1860 - Frühjahr 1862)	446
4.	Studium der organischen Chemie bei Hermann Kolbe in Marburg (Sommer 1862)	451
5.	Assistent bei Robert Bunsen in Heidelberg (Herbst 1862 - Frühjahr 1864)	453
6.	Überangebot an Chemikern und Gründertätig- keit der chemischen Industrie	454
7.	Industriechemiker bei den Farbwerken von Meister Lucius & Co. in Hoechst am Main (Frühjahr 1864 - Herbst 1864)	456
8.	Studium der organischen Chemie bei Emil Erlenmeyer in Heidelberg (Frühjahr 1865 - Herbst 1865)	458
9.	Mitarbeiter von Adolf Baeyer in Berlin (Herbst 1865 - Herbst 1869)	463
10.	Graebes Habilitation in Leipzig (Wintersemester 1868/69)	503

11. Professur in Königsberg (Sommer 1870 - Winter 1875)	507
12. Graebes literarische Interessen	523
13. Graebes politischer Standpunkt	525
14. Graebes Verhältnis zu Kirche, Religion und Philosophie	527
15. Rekonvaleszenzzeit in Zürich (Januar 1877 - Oktober 1878)	529
16. Professur in Genf (Herbst 1878 - Herbst 1906)	533
17. Lebensabend in Frankfurt am Main (Herbst 1906 - Januar 1927)	553

<u>Bibliographie</u>	562
----------------------------	-----

1. Verzeichnis sämtlicher Veröffentlichungen von Carl Graebe	562
2. Verzeichnis der benutzten Literatur	579

<u>Anhang</u>	614
---------------------	-----

1. Biographischer Anhang	614
2. Dokumentarischer Anhang	642
2.1. Alizarinverträge mit der BASF	642
2.2. Alizarinpatente	648

VORWORT

Zu Lebzeiten wurde Carl Graebe (1841-1927) von seinen Fachgenossen mit der größten Selbstverständlichkeit zu den epochemachenden Männern, zu den Koryphäen der organischen Chemie gezählt: Die ihm und seinem damaligen Mitarbeiter Carl Liebermann (1842-1914) im Jahre 1868/69 gelungene Strukturaufklärung und Synthese des Alizarins, des roten Hauptfarbstoffes der seit Jahrhunderten färbereisch verwendeten Krappwurzel, hatte ihn schon in jungen Jahren berühmt gemacht und ihm einen festen Platz in der Geschichte der wissenschaftlichen und industriellen Chemie gesichert; wiewohl keine seiner weiteren Arbeiten ähnliches Aufsehen erregte wie gerade die Alizarinsynthese, so galten auch diese seinerzeit für so beispielhaft und fundamental, daß man sie 1911 aus eben diesem Grunde als Sammelband herausgab, eine Ehre, die beileibe nicht jedem Chemiker zuteil wurde. Von der großen Beachtung, die Weggefährten ihm und seinem wissenschaftlichen Werk zollten, zeugt wohl zweifellos auch das vorstehend abgebildete Ölgemälde (Abb. 1). Ausdruck der ihm dargebrachten, das übliche Maß deutlich übersteigenden Hochachtung sind darüber hinaus die zahlreichen Ehrungen, die Graebe im Alter entgegennehmen konnte.

Wiewohl bis heute eine Namensreaktion, die Graebe-Ullmannsche Carbazolsynthese, an das Werk und Wirken Graebes erinnert, und auch ein Mineral, der "Graebit", ihm zu Ehren solchermaßen getauft worden war¹⁾, tut sich derjenige, der sich ein umfassendes Bild vom Oeuvre dieses Chemikers zu verschaffen versucht, recht schwer: Graebes ehemals großer Name begann schon kurz nach seinem Tode zu verblassen, was allein schon daran ersichtlich ist, daß Günther Bugge, der 1930 den zweiten Band seines bekannten Werkes "Das Buch der großen Chemiker" vorlegte, es schon drei Jahre nach Graebes Tod für unnötig hielt, diesem eine eigene Biographie zu widmen; in Bugges Werk, das bis heute im Buchhandel erhältlich ist, erfährt der Leser wenig mehr als daß Graebe ein Schüler des berühmten Adolf Baeyer (1835-1917) gewesen sei, in dessen Laboratorium die Alizarinsynthese entdeckt und im Alter schließlich eine "Geschichte der organischen Chemie" verfaßt habe. Auf diese wenigen Punkte wurde und wird Graebes Lebenswerk seitdem gerne reduziert; wer Genaueres über diesen einstmals sehr bekannten Chemiker erfahren wollte, mußte sich bis dato mit ein paar Nekrologen und den kurzen Artikeln in den glückigen biographischen Nachschlagewerken begnügen²⁾. Eine umfassende, auf Quellenstudien beruhende Werk-

biographie, schon ganz eine solche, die versuchte, Graebes Eigenleistungen vor dem wissenschafts- und allgmeinhistorischen Hintergrund seiner Zeit zu schildern, existierte bislang nicht.

Diesem Mangel versucht die hier vorliegende Arbeit abzuhelpfen. Sie hat zugleich das Ziel, den umfangreichen, in den Sondersammlungen des Deutschen Museums (München) archivierten Graebe-Nachlaß für die weitere historische Forschung etwas zugänglicher zu machen. Entstanden ist diese Dissertation auf Anregung und unter Betreuung von Herrn Dr. Otto Krätz, der als Leiter der Abteilung Chemie im Deutschen Museum schon seit einigen Jahren darauf hinwirkt, die im Hause aufbewahrten Chemiker-Nachlässe, insbesondere die des 19. und frühen 20. Jahrhunderts, wissenschaftlich aufzubereiten und einem größeren Interessentenkreis zu erschließen. Im Rahmen dieses Projektes, das auch die Auswertung des im Deutschen Museum aufbewahrten Archivs des Polytechnischen Vereins (PTV) in Bayern miteinbezog, wurden etliche Forschungsarbeiten, die sich u.a. mit Teilaspekten des wissenschaftlichen Werkes von Chemikern wie Adolf Baeyer (1835-1917), Justus Liebig (1803-1873), Emil Erlenmeyer (1825-1909), Heinrich Caro (1834-1911), Hermann Staudinger (1881-1965), Friedrich Beilstein (1838-1906) beschäftigten, mittlerweile bereits abgeschlossen; eine weitere über den Physikochemiker Rudolph Clausius (1822-1888) ist derzeit noch im Entstehen begriffen.

Herrn Dr. Otto Krätz habe ich weit mehr zu verdanken als die Vergabe eines interessanten Dissertationsthemas; von seinem profunden Fach- und Allgemeinwissen, von seinem Ideenreichtum habe ich ungezählte Male profitieren dürfen; seinem historischen Ansatz, Chemiegeschichte immer vor dem allgmeinhistorischen Kontext zu betrachten, versuchte ich beim Abfassen dieser Arbeit zu folgen. Gleichermassen zu großem Dank verpflichtet bin ich Frau Priv.Do. Dr.Dr. Christa Habrich für ihre uneigennützige Hilfestellung und für ihre anregenden, lebendigen Vorlesungen, die zu hören wirklich Spaß gemacht hat. Mein aufrichtiger Dank gebührt ferner Herrn Prof.Dr. Rolf Huisgen für sein Interesse an dieser Arbeit und seine Bereitschaft, das erste Gutachten zu übernehmen. Sehr verbunden bin ich auch Herrn Prof.Dr. Heinz Langhals, der mir mit etlichen wertvollen Hinweisen behilflich war. Für mannigfache organisatorische Hilfe möchte ich mich ferner bei Herrn Prof.Dr. Fritz Eiden und Herrn Prof.Dr. Kurt Dialer bedanken.

1. Jugend in Frankfurt am Main (1841-1857)

Carl James Peter Graebe¹⁾, dessen Leben und Werk die hier vorliegende Arbeit gewidmet ist, wurde am 24.2.1841 in der alten Reichsstadt Frankfurt am Main geboren²⁾.

Im folgenden muß zunächst etwas über Graebes Elternhaus gesagt werden, da die gesellschaftliche Stellung des Vaters, der soziale und kulturelle Hintergrund der Familie für Graebe in mehrfacher Hinsicht sehr prägend war: Sein besonders in jungen Jahren immer wieder hervortretendes kaufmännisches Denken ist ohne Kenntnis der familiären Gegebenheiten nicht zu verstehen, ebenso wenig seine gesellschaftlichen Ambitionen und das Gewicht, das er einerseits materiellen Werten, auf der anderen Seite aber auch der Pflege kultureller Interessen beimaß.

Sein Vater, Carl (später amerikanisiert zu Charles) Friedrich Otto Graebe³⁾ (1797-1879) (Abb. 2), aus kurhessischer Familie stammend⁴⁾, hatte 1815 am Krieg gegen Napoleon I. (1769-1821) teilgenommen und wollte ursprünglich Offizier werden. Er wanderte aber, als unter dem berüchtigten Kurfürsten Wilhelm I. von Hessen (1743-1821)⁵⁾ reaktionäre politische Verhältnisse eintraten, im Jahre 1817 aus: Zunächst arbeitete er in Port au Prince (Haiti) als Kaufmann und begründete dann 1822 in New York, zusammen mit einem Verwandten, ein Importgeschäft. Es sei hier eine Passage aus einem Brief zitiert, den Charles Graebe im Winter 1875 an seinen Sohn richtete. Darin schilderte er dem damals völlig Verzweifelten ein Stück seiner eigenen, abenteuerlichen Lebensgeschichte, in der Hoffnung, seinen Filius mit dem Hinweis, daß auch er, der Vater, gelegentlich mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt habe, ein wenig aufmuntern zu können. In diesem Brief, der einen guten Einblick in die Lebensphilosophie und damit auch die Erziehungsprinzipien des alten Graebe vermittelt, heißt es:

"Bisher ist es [i] lieber Carl, Dir meistens nach Wunsch gegangen, und Du fühltest deshalb jetzt desto mehr und lebhaft, die ersten ernstlichen Widerwärtigkeiten. Ich habe schon in früher Jugend, mehr dieselben empfunden; als ich 1814 aus dem Krieg aus Frankfurt zurückkam, wurde ich statt befördert zu werden, zu einem Garnisons[-]Regiment versetzt, wo [ich] nicht die geringste Aussicht zur Beförderung hatte, weshalb [ich] nach Ausbruch des zweiten Krieges meinen Abschied nahm, und da mir eine Anstellung in der Freiheits[-]Armee von General Balmer [i] deren Rendez-vous in P[or]t [au] P[rince] war, geboten wurde, nahm ich dieselbe an und schiffte mich von Bremen, dahin ein. Als ich aber nach Port au Prince kam, fand ich die Verhältnisse keineswegs so günstig als wie man mir Selbe [sic!] geschildert hatte, und nahm deshalb eine, mir angebotene Stelle, auf dem Comptoir eines dortigen deutschen Hauses an.

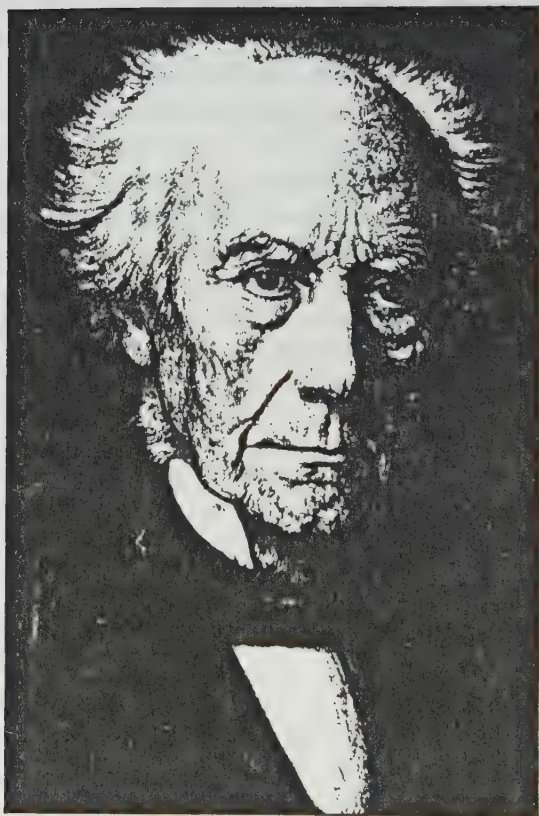


Abb. 2: Der Vater, Konsul Charles Graebe (1797-1879). Das Ölgemälde ist ein Werk des Frankfurter Malers Julius Hamel (1834-1907), der mit der an Kunst und Kultur sehr interessierten Familie Graebe befreundet war und sich zunächst als Historien-, dann aber vor allem als Porträtmaler einen klingenden Namen gemacht hatte. (Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnisse Reihe B)



Abb. 3: Die Mutter, Emmeline Graebe, geb. Boeddinghaus (1815-1870). Dieses Porträt, das in jeder Beziehung ein Pendant zu dem ihres Ehemannes ist (vgl. Abb. 2), wurde ebenfalls von Julius Hamel gemalt. Besonders bekannt wurde der Künstler übrigens als Porträtist des in Frankfurt lebenden Philosophen Arthur Schopenhauer (1788-1860), des Dichters Justinus Kerner (1786-1862) sowie der Maler Peter von Cornelius (1783-1867) und Jakob Becker (1810-1872). Letzterer war am renommierten Frankfurter "Städel" seinerzeit einer von Hamels Lehrern. (Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnisse Reihe B)



Abb. 4: Auf diesem in Praunheim bei Frankfurt gelegenen Gut wuchs Carl Graebe (1841–1927) auf. Hier verlebte er eine anscheinend unbeschwerte Jugend: Zumindest berichtete er in seinen Kinderbriefen davon, daß er in Praunheim reiten gelernt habe und gelegentlich auf der vor dem Hause vorbeifließenden Nidda Bootchen gefahren sei. Nachdem die Graebes 1860 ihren Wohnsitz endgültig nach Frankfurt verlegt hatten, verbrachten sie nur noch die Sommermonate auf ihrem Landbesitz. 1870, nach dem Tode seiner Frau, errichtete Konsul Graebe auf Wunsch der Verstorbenen eine "Emmeline-Graebe-Stiftung" und vermachte der Gemeinde Praunheim nicht nur eine Summe Geldes, sondern auch das gesamte Gut. Er stellte allerdings die Bedingung, daß man das Anwesen zur Errichtung einer "wohlthätigen Anstalt für arme, arbeitsunfähige, kranke Einwohner sowie für bedürftige, minderjährige Waisen" zu nutzen habe. (Original: Stadtarchiv Frankfurt)



Abb. 5: Carl Graebe (Mitte) mit seinen jüngeren Schwestern Elise (rechts) und Anna (links) in Praunheim. Diese im Jahre 1852 entstandene Federzeichnung ist ebenfalls ein Werk des Frankfurter Künstlers Julius Hamel.
(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnummer 1210/5)

Ich war in Port au Prince, der Einzige junge Weiße, alle anderen Comis waren Schwarze oder Mulatten, an ein[er] Umgang mit denselben war da nicht zu denken, die Weißen bestanden aus älteren Kaufleuten [...], die die Abende mit Hazard [-] Spiele[n] und Trinken zu brachten [sic!], woran ich natürlich kaum Theil nehmen konnte, auch keine Lust dazu hatte. Spaziren gehen, war auch nicht möglich, da in dortiger Gegend Tag und Nacht beinahe gleich sind, und so wie es dunkel wird, gefährlich war auszugehen, es blieb mir deshalb Nichts übrig, als mich Abends allein auf meine Stube zu setzen, zu lesen und zu lernen, was [ich] fünf Jahre [?] bis ich mich selbst etablierte [?] that. Ohne das geringste Vermögen, musste ich früh entbehren und ersparen, wodurch [ich] dann durch Gottes Beistand, den Grund zu meinem späteren Wohlsein legte, aber auch, durch Anstrengungen und Küstenreisen, das gelbe Fieber bekam, wo [ich] durch meine Hauswirthin [?] eine alte Schwarze [?] gerettet, aber so [...], gerettet wurde, dass ich Mitten im Winter nach dem Norden der Ver. Staaten gehen musste, was zu meinem Glück ausschlug, da ich da meine erste Frau kennenlernte, später mich verheiratete, aber noch ein Jahr nach Port au Prince bis zur Beendigung meines Kontrakts, Allein zurückkehren mußte. Du kannst denken, wie schwer mir dieses wurde. Nachdem ich mich dann in Newyork nach meiner Zurückkehr etabliert hatte, starb meine Frau auf der See, auf einer Rückreise von England, wo sie gesund an Bord gegangen war, mitten auf der See krank wurde, ohne Arzt an Bord, und ich meinen Schwiegereltern ihre Leiche statt ihrer Person zurückbringen mußte. Zugleich traf [ich] bei meiner Ankunft in Newyork, eine mittlerweile ausgebrochene Handels[-]Krisis wo es alle Energie und Fleiß, bedurfte [?] derselben zu begegnen. Glaube mir, ich war damals nicht auf Rosen gebettet, auf der einen Seite meine alten Schwiegereltern zu trösten, auf der andern Seite glücklich aus der Handels[-]Krisis herauszukommen, bedurfte es fester Willenskraft, darin nicht zu unterliegen, und [ich] habe damals erkannt, was ein festes Wollen vermag, und ich bin überzeugt, es wird Dich [sic!] auch über Dein jetziges Ungemach hinweg helfen."⁶⁾

In den Vereinigten Staaten nahm der Ausgewanderte die amerikanische Staatsangehörigkeit an, was automatisch zur Folge hatte, daß auch seine Kinder - das galt gleichermaßen für den in Frankfurt geborenen Sohn Carl - die Staatsangehörigkeit des Vaters besaßen. Nach Deutschland zurückgekehrt, wurde er 1835 zum amerikanischen Konsul für das Kurfürstentum Hessen-Kassel, das Großherzogtum Hessen-Darmstadt und das Königreich Hannover ernannt. Obwohl sein offizieller Amtssitz in Kassel war, wohnte er in Praunheim, einem auf kurhessischem Gebiet gelegenen Dörfchen, nur wenige Meter von der Gemarkung der Freien Reichsstadt Frankfurt entfernt⁷⁾. Noch heute erinnert im mittlerweile zum Frankfurter Stadtteil gewordenen Praunheim eine "Graebe-Straße" an den alten Konsul, der dort ein großes Gut⁸⁾ (Abb. 4) besaß, das er mit seiner Familie bis Ende 1860 ständig bewohnte und auch selbst bewirtschaftete:

"Mein Vater dirigierte das Gut Praunheim selbst; er hatte einen Verwalter & Haushälterin [?] die über Alles berichten & Rechnung ablegen mußten [?] ebenso der Gärtner."⁹⁾

Erst 1860 verlegte Konsul Graebe seinen Wohnsitz endgültig nach Frankfurt selbst¹⁰⁾: Er hatte die politisch bewegte Zeit um 1848 sowie die Tatsache, daß Frankfurt als Sitz des Bundestages und wichtige Börsen- und Handelsstadt Mit-

telpunkt der damaligen deutschen Politik war, genutzt, um in Regierungskreisen als Berater tätig zu werden und erreichte auf diese Weise, daß er von 1852 bis zu seinem Tode neben seinem eigenen Konsulat auch noch das amerikanische Vizekonsulat für die Stadt Frankfurt bekleiden konnte¹¹⁾.

Wilhelm Flinsch, ein Schulfreund und Klassenkamerad des jüngeren Graebe, zeichnete einmal folgendes Bild des Konsuls:

"Konsul G. ... war ein sehr verschlossener Mann & wir sahen ihn bei Besuchen der Mutter & Töchter fast nie & in Praunheim nur bei den Ma[h]lzeiten. Die Berufsarbeiten na[h]men ihn sehr in Anspruch, denn nach den Revolutionen von 1848 & 49 wanderten die Leute scharenweise aus & mußten von G. über die Reise & Ansiedlung unterrichtet werden. Nach unserer Einverleibung in Preußen zog er sich zurück & machte einem besoldeten Konsul Murphy Platz; er half diesem mit den Verhältnissen & der Sprache Unbekannten aus freien Stücken. ... Besondere Liebhabereien habe ich nicht an ihm gekannt. Er las viel & interessierte sich vorwiegend für amerikanische Angelegenheiten, erwies sich aber auch als guter Deutscher. Er lebte sehr regelmäßig & ging jeden Abend in den Klub "Bürgerverein", den die besseren Bürgerkreise besuchten, während die ersten Kreise dem "Casino" angehörten."¹²⁾

Aus der Feder Elises (1842- ?), der um ein Jahr jüngeren Schwester des hier zu portraittierenden Wissenschaftlers, ist folgende Charakterisierung des Vaters überliefert:

"Sein Haupt Interesse [sic!] war die Politik & Völkerkunde. Er las eine Amerikanische [sic!] Zeitung, doch weiß ich den Namen nicht mehr."¹³⁾

Im Frühsommer 1840 hatte Konsul Graebe in zweiter Ehe¹⁴⁾ - seine erste Frau, eine Bankierstochter, war 1837 gestorben - die aus einer alteingesessenen Elberfelder Fabrikantendynastie stammende Emmeline Boeddinghaus (1815-1870)¹⁵⁾ (Abb. 3) geheiratet. Aus dieser Ehe ging nun "unser" Chemiker hervor, der neben zwei Schwestern, der oben erwähnten Elise und der jüngsten, Anna (1846-?), als einziger Sohn aufwuchs (Abb. 5)¹⁶⁾. Im Hinblick auf Graebes beruflichen Werdegang muß an dieser Stelle ausdrücklich hervorgehoben werden, daß durch die Familie der Mutter direkte verwandtschaftliche Beziehungen zu den berühmtesten Industriellenfamilien des Wuppertales bestanden: Emmeline Boeddinghaus war selbst die Tochter eines reichen Seidenfabrikanten¹⁷⁾. Ihre drei Schwestern - um hier nur Graebes unmittelbare Verwandtschaft mütterlicherseits zu betrachten -, hatten ihrerseits in berühmte Elberfelder Fabrikanten- und Bankiersfamilien eingeheiratet¹⁸⁾, so daß Graebe - und das ist typisch für viele Chemiker seiner Zeit - über engste familiäre Bindungen zur Textilindustrie verfügte¹⁹⁾. Aus der Tatsache, daß es Konsul Graebe mithin gelingen war, in beiden Ehen Töchter äußerst wohlhabender Bürger zur Lebensgefährtin zu gewinnen, darf wohl mit Recht geschlossen werden, daß er es in New York²⁰⁾ zu einem ansehnlichen Vermögen gebracht haben muß, denn sonst wäre er für eine

geborene Morgan bzw. Boeddinghaus wohl kaum eine passende Partie gewesen. Es ist auch nicht ganz unwichtig zu wissen, daß sich später Übrigens beide Schwestern des Chemikers Graebe durch Heirat mit angesehenen Frankfurter Kaufleuten²¹⁾ liierten. Auch dies belegt, wie sehr die ganze Familie in ihrem Gedankengut, ihren Werten und Zielen, dem kaufmännischen Denken verhaftet war. Elise beschrieb die gutbürgerliche Atmosphäre im Elternhaus so:

"Meine Eltern lebten gewiß gesellschaftlich ruhig, gaben die nothwendigen Diners, doch war öfters ein kleiner geistiger Kreis versammelt ... Ich bin überzeugt, daß meine Eltern großen Einfluß auf Karl gehabt haben. Seine große Pflicht Treue [sic!], ernste und stetige Arbeitsfreudigkeit, seinen Sinn für alles Schöne, Natur, Musik, Kunst in jeder Beziehung [?] hat er von beiden Eltern geerbt."²²⁾

Emmeline Boeddinghaus muß eine ungewöhnlich kultivierte und gebildete Frau gewesen sein, die phantastisch Klavier spielen konnte. Ihr Lieblingskomponist war Beethoven. Graebes Interessen für Theater, Kunst und Literatur²³⁾ sind wohl überwiegend dem Einfluß der Mutter zu verdanken, denn nach deren Tode (1870) finden sich in seinen Briefen an den Vater nur noch selten Äußerungen über derartige Themen²⁴⁾. Unter dem Pseudonym Emmeline Grahn versuchte sich die begüterte Fabrikantentochter, die der zeitgenössischen Frauenbewegung deutliche Sympathien entgegenbrachte, als Schriftstellerin zu profilieren und es läßt sich nachweisen, daß einige ihrer Novellen, Gedichte und Theaterstücke seinerzeit tatsächlich publiziert worden sind²⁵⁾. Mit zunehmendem Alter begann sie zu kränkeln und war während ihrer letzten Lebensjahre ganz ans Zimmer gefesselt²⁶⁾. Wilhelm Flinsch, der bereits zitierte Jugendfreund Graebes, schilderte die Mutter mit folgenden Worten:

"Sie stammte aus einer der ersten Familien Elberfelds & war mit anderen solchen verwandt. Die männlichen haben sich im öffentlichen Leben als Handelsherren & Großindustrielle sowie im hohen Staatsdienste bewährt. Ich entsinne mich der Namen Simons, Frowein, Aders usw. & habe bei den mir bekannt gewordenen Tanten und Kusinen in Äußerem & Benehmen, den ihnen vorausgegangenen guten Ruf voll bestätigt gefunden ... Frau Konsul kenne ich eigentlich od. kann mich Ihrer nur entsinnen, auf dem Ruhebetto od. in den letzten Jahren nur im Bette erinnern. Sie war eine anmutige Erscheinung von zarter durchgeistigter Art, die aber meist, von Neuralgien geplagt, heftige Schmerzen litt. Wie ich nun gestern erstmals hörte, soll sie bei solchen Anfällen zur Betäubung sich schriftstellerisch betätigt haben. Ob ihre Novellen veröffentlicht wurden, ist nicht bekannt. Sie litt geistig sehr durch das Unvermögen, mit ihren Töchtern nicht in die Welt gehen & ihnen auch zu Hause die Anleitungen geben zu können, wie es anderen Müttern zu angenehmer Pflicht gedeihe. Da auch der Konsul das Gesellschaftsleben nicht schätzte, mußten die Töchter manch erlaubtes Vergnügen entbehren."²⁷⁾

Wie die Mutter und die jüngste Schwester, so überkamen auch Graebe gelegentlich Phasen tiefer Depressivität²⁸⁾, Phasen, die mitunter unerwartete, ja auch tragische Richtungsänderungen seines Lebensweges und seiner Karriere zur Folge

hatten. Nach dem Übereinstimmenden Urteile der Zeitgenossen zu schließen, scheint Graebe einer jener Menschen gewesen zu sein, die in Gesellschaft gerne die Rolle des fidelen Spaßmachers und charmanten Alleinunterhalters spielen, privatim aber nicht selten in melancholische Stimmungen fallen. So urteilte der berühmte Chemiker Emil Fischer (1852-1919), der später mit Graebe gelegentlich in den Ferien zusammentraf, über den Charakter seines Kollegen und Freundes:

"Graebe war ein belebendes Element in unserem Kreise, und wenn an der langen Tafel des Grand Hotels sein helles, lautes Lachen ertönte, so wurde die Aufmerksamkeit der ganzen Gesellschaft dadurch geweckt. Durch sein heiteres Wesen, seine gefälligen Umgangsformen, das kluge Urteil in wissenschaftlichen und auch rein menschlichen Dingen hat er mir so gut gefallen, daß ich mich gerne um seine Freundschaft bewarb und mit ihm wiederholt noch in späteren Jahren während der Herbstferien im Schwarzwald zusammengetroffen bin."²⁹⁾

Aus dem weiter oben Gesagten dürfte deutlich geworden sein, daß Graebe also aus einer nicht unvermögenden Familie stammte, ein Umstand, der es ihm erheblich erleichterte, sich später ein so kostspieliges Studium wie das der Chemie leisten zu können: Damals mußte sich ein Student ja noch alles Verbrauchsmaterial, alle Chemikalien³⁰⁾ und zum Teil auch Glasgeräte³¹⁾ und Apparaturen aus eigenen Mitteln anschaffen! Graebe konnte es sich erlauben, "Brandbriefe" wie diesen nach Hause zu schicken:

"Ich habe so eben [sic!] mein Geld nachgezählt und gefunden, daß es durch die Ausgaben für[s] Laboratorium sehr zusammengeschmolzen ist, ich ersuche Euch daher [?] mir gelegentlich etwas von diesem nothwendigen Gegenstand zukommen zu lassen."³²⁾

Er zählte zu jenen, die dann fest mit dem prompten Eintreffen einer Geldsendung rechnen durften. Auch ist in diesem Zusammenhang hervorzuheben, daß Graebes spätere Hochschulkarriere, zu der zunächst die karge Assistenten- und Privatdozentenzeit ohne größeres eigenes Einkommen durchlaufen werden mußte, ohne gelegentliche elterliche Zuwendungen sehr viel beschwerlicher geworden wäre.

Nach dem Willen der Eltern sollte Graebe einen Beruf im gewerblich-industriellen Bereich ergreifen, was vor dem Hintergrund der verwandtschaftlichen Beziehungen zur Elberfelder Textilindustrie eine naheliegende Überlegung war. Zu diesem Behufe schien dem Vater eine kaufmännisch orientierte Schulbildung in jedem Falle von Nutzen zu sein, so daß man den einzigen Sohn auf die "Abel- und Simon'sche Lehr- und Erziehungsanstalt für Knaben" schickte, eine hauptsächlich von Söhnen Frankfurter Kaufleute besuchte Privatschule³³⁾. Glaubt man der Aussage Wilhelm Flinschs, so war die Ausbildung, die den Schülern dort zuteil wurde, keine schlechte: "Eine bessere wäre", so jedenfalls drückte es der Papierfabrikantensohn aus, nicht ohne sich über die größere Wertschätzung

zu mockieren, die damals allgemein der humanistischen Bildung entgegengebracht wurde -, "eine bessere wäre in dem humanistischen Gymnasium oder der (Bürger)-Musterschule auch nicht vorhanden gewesen."³⁴⁾

"Zum Beweise, daß Gelegenheit geboten war, in unsrer Schule etwas zu lernen, diene u.a., daß Unterricht im [sic!] Französisch von einem Genfer namens Beauvais (Buwaz genannt), Englisch von einem Londoner namens Hamburger (keine Jude) er teilt wurde. Der Engländer war eine seltsame Erscheinung: ca 60 Jahre alt, kahlköpfig bis auf einige Seitenhaare, welche er auf dem Scheitel in 2 Ringellöckchen auslaufen ließ. Er wurde nie unter seinem Namen genannt, sondern nur als "der Sir" bezeichnet. - Ein etwas eigentümliches Vorleben besaß der Bruder des einen Vorstehers, Georg Abel, der, als Unteroffizier in der Fremden-Legion, dem Prinzen Joinville geholfen hatte, Algier zu erobern. Uns erteilte er Rechenunterricht & erzählte auf Spaziergängen gern von seinen Kriegszügen, warnte uns aber vor Nachahmung. Deutsch lehrte uns ein Herr Kirchhoffer, der später öfters als tüchtiger Fachmann genannt wurde. - Der Ton in der Schule war ein guter, fern aller Rohheit. Es war auch eine Anzahl Pensionäre vorhanden, meist Deutsche, unter anderem ein Kölnischwasser-Farina ... Karl Graebe, der sommers in Praunheim wohnte & immer hin- & herfuhr od. ging, aber mittags hier blieb, speiste in der Schule zu Mittag."³⁵⁾

Graebe schien an dieser "Erziehungsanstalt" allerdings keinen Gefallen gefunden zu haben³⁶⁾, und wechselte 1856 auf die Höhere Gewerbeschule³⁷⁾, die weniger kaufmännisches Wissen vermittelte, sondern den Schwerpunkt auf die naturwissenschaftlich-technischen Fächer legte und ihre eigenen Zielsetzungen so definierte:

"Diese Anstalt ist für alle Schüler bestimmt, die sich den Handwerken, der gewerblichen Betriebsamkeit im Kleinen oder Großen, oder dem Handel zu widmen gedenken. Sie sollen darin die nöthigen wissenschaftlichen Vorkenntnisse erhalten, um entweder während der Ausübung ihres Berufes von der rein mechanischen Nachahmung und Wiederholung der Erlernten zu der weiteren Ausbildung der erworbenen Fertigkeiten durch eigenes Nachdenken emporsteigen oder auf jene Vorkenntnisse ein weiteres Studium bauen zu können, wie es in den polytechnischen Schulen z.B. in Berlin, Karlsruhe etc. betrieben wird."³⁸⁾

In der Tat fanden sich viele der Schulabgänger später als Studenten an den Technischen Hochschulen wieder. Dieses war auch der Weg, den Graebe gehen sollte, als er zwei Jahre später die "Höhere Gewerbeschule" verließ, allerdings ohne Abiturzeugnis³⁹⁾.

2. Maschinenbaustudium bei Ferdinand Redtenbacher in Karlsruhe (Herbst 1858 – Herbst 1860)

Im Herbst 1858 wechselten sieben von den insgesamt acht Absolventen der obersten Klasse der Frankfurter Höheren Gewerbeschule auf das Polytechnikum in Karlsruhe über und wurden bei der dort üblichen Aufnahmeprüfung als gut befähigt und ausreichend vorbereitet befunden¹⁾. Graebe (Abb. 7), der sich zu einem Studium des Maschinenbaus entschlossen hatte, hielt sich dagegen schon seit Januar 1858 in Karlsruhe auf, vermutlich um einige Vorbereitungskurse zu besuchen, vielleicht aber auch nur, um sich grundsätzlich über das Angebot der Hochschule zu informieren²⁾.

Das Karlsruher Polytechnikum, eine der ältesten Technischen Hochschulen auf deutschem Boden³⁾, war 1825 nach dem normsetzenden Vorbild der Pariser Ecole Polytechnique⁴⁾ gegründet und 1832 durch die Integration bereits bestehender Fach- und Handwerkerschulen wesentlich erweitert und reorganisiert worden⁵⁾. Der Unterricht an solchen technischen Lehranstalten, wie sie zwischen 1827 und 1836 in fast allen deutschen Bundesstaaten als staatliche Einrichtungen entstanden, orientierte sich ganz an der Praxis und war dazu bestimmt, die Studenten für einen späteren Beruf im technischen Staatsdienst oder im gewerblich-industriellen Bereich vorzubereiten. Hinter dieser Bildungspolitik stand das Ziel, den Aufstieg methodisch-rationeller Technik im damals noch kaum industrialisierten Deutschland zu fördern und den vorindustriellen Charakter der Gewerbe dahingehend zu verändern, daß sich ein moderner Industriestaat herausbilden konnte.

Seit 1847 gab es an der polytechnischen Schule in Karlsruhe nicht nur Fachabteilungen für Mathematik, Naturwissenschaften (Physik; Mineralogie und Geologie; Botanik und Zoologie), Forstwissenschaften, Ingenieurwesen und Architektur, sondern auch eine eigene für Chemie sowie für Maschinenbau⁶⁾. Letztere, die Maschinenbauschule⁷⁾, zählte nun auch Graebe zu ihren Studenten. Seit 1841 wurde sie von Ferdinand Redtenbacher (1809–1863) geleitet, jenem bedeutenden Mann, der dem Fach "Maschinenbau" überhaupt erst zu einer eigenen Existenz an Hochschulen verholfen hatte. Unter seiner Ägide hatte sich die Karlsruher Maschinenbauschule zu einem außerordentlich anerkannten Institut entwickelt: Im Studienjahr 1860 konnte Redtenbacher ganze 359 Studenten zu seinen Hörern zählen, davon allein 227, die Maschinenbau im Hauptfach betrieben⁸⁾. In den Vorlesungen versuchte er nicht nur mathematisches, physikalisches und technisches Wissen in praktischer und theoretischer Hinsicht zu vermitteln, sondern gleichermaßen auch auf den ästhetischen und künstlerischen Wert der Technik

hinzuweisen⁹⁾. So hielt er im Herbst 1859 anlässlich der Einweihung eines neuen Maschinenbau-Saales einen Vortrag, in dem er die kulturelle Bedeutung der Mechanik fast philosophisch abhandelte. Graebe muß von diesem Vortrag sehr beeindruckt gewesen sein, denn er berichtete den Eltern, mit denen von nun an ein reger, erst 1879 mit dem Tod des Vaters abbrechender Briefwechsel begann (Abb. 6), gleich in zwei Briefen¹¹⁾ von Redtenbachers Weltbild, das im nachfolgend wiedergegebenen Zitat - es wurde dem genannten Vortrag entnommen - besonders deutlich zum Ausdruck kommt:

"Die Mechanik muß in die Physik und Chemie, diese müssen in die Physiologie, diese wiederum in die Psychologie, und alle zusammen in die Philosophie eindringen. Die Mechanik stellt sich demnach als die Basis des ganzen wissenschaftlichen Aufbaues dar und es ist nur die Frage, ob sie dieses zu leisten vermag. Nun, Alles vermag sie nicht zu leisten, denn die Natur und der Geist sind nicht ein reiner Mechanismus ... In dem weiten Gebiete der Chemie hat sie bis jetzt noch nichts geleistet; diese Wissenschaft ist bis jetzt ihren isolierten Erfahrungsweg gegangen und sie hat darin recht gethan; die großen Fortschritte und Errungenschaften dieser Bestrebungen beweisen es, aber sie hat so ungeheure Fortschritte gemacht, daß sie über ihren eigenen Kopf hinausgewachsen ist; sie erkennt es selbst, daß sie sich in das Gebiet der Physik und der Mechanik hinaufcultivirt hat, und wird sicherlich¹²⁾ in Verbindung mit der Mechanik zu einem neuen großen Aufschwung gelangen."

Nach dem Selbstverständnis der polytechnischen Schulen sollte aber nicht nur fachliches Spezialwissen, sondern zugleich auch eine gute Allgemeinbildung vermittelt werden¹³⁾. Es entsprach also ganz den am Polytechnikum üblichen Gepflogenheiten, als Graebe neben Maschinenbau - in diesem Kurs wurden die Prinzipien der Mechanik, die allgemeine Theorie der Maschinen, spezielle Maschinenkunde und Maschinenkonstruktion gelehrt¹⁴⁾ - auch noch etliche andere Fächer belegte, wie z.B. eine unter den Studenten anscheinend sehr beliebte¹⁵⁾ Vorlesung über Literaturgeschichte, die seinen geisteswissenschaftlichen Interessen besonders entsprach¹⁶⁾ oder einen Zeichenkurs¹⁷⁾. Im einzelnen sah Graebes Stundenplan im ersten Studienjahr so aus:

"Ich habe 7 Kolleg belegt, welche zusammen 23 Stunden ausmachen. Dies ist, wie mir Professor Redtenbacher selbst bemerkte, sehr viel. Ich denke aber, daß ich sie doch mit Erfolg besuche. ... Da es Euch interessiren wird zu hören, was für Vorlesungen ich belegte, sic! habe, so will ich sie Euch aufzählen.

Maschinenbau	6	Stund.	wöch.
Wasser[-] & Straßenbau	4	"	"
Physik	4	"	"
Metallurgie	2	"	"
Chemische Technologie	3	"	"
Repetitorium d. Mechanik	2	"	"
Geognosie d. nutzbaren Mineralien	2	"	"

Hierzu kommen täglich wenigstens 2 Stunden für's Construiren und dann noch das Ausarbeiten. Sollte es mir möglich sein, so will ich noch die Vorlesungen über deutsche Literatur hospitiren, welche sehr gut vorgetragen werden soll[en]."¹⁸⁾



Abb. 7: Graebe als Student in Karlsruhe (1858/60).
(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München,
Bildnummer 1210/6)



Ath. 8: Graebe mit dem blau-weiß-roten Band der Burschenschaft Teutonia in Karlsruhe, in der er das Amt des Kassierers innehatte. Die Aufnahme entstand im Sommer 1860.
(Original: Burschenschaft Teutonia, Karlsruhe)

Studien-Jahr 1858/59

Polytechnische Schule.

Jahres - Bericht

Carl Gräbe aus Frankfurt.

Schüler des mechan. Lehrkurs. Schicht I. Curs.

Unterrichtsprincipale	Stunden wöchentlich	Thema	Erkenntnis	Beurtheilung	Ergebnis des Experiments	Vermerk des Lehrers
Maschinenbau	unreg.	gut	gut	gut		Kadenbach
Vorlesungen						
Constructionen	unreg.	gut	gut	gut		
Maßstab & Zeichnung	unreg.	gut				Bergheim
Repet. des Stahls						Ceb
u. Mechanik	unreg.					
Chem. Technologie	regelm.	gut				H. Stb
Metallurgie						
Physik	regelmäßig					Kirchhoff
Geologie	Kapitelweise					H. Kautz
Geod. Situations						Leib

Carlsruhe, den 20^{ten} Juli 1859

Der Vorstand
Kadenbach

Abb. 9a: Graebes Jahreszeugnis (Studienjahr 1858/59), das ihm den erfolgreichen Besuch des ersten Kurses an der Maschinenbauschule des Karlsruher Polytechnikums bescheinigt, zugleich aber den noch sehr schulmäßigen Charakter dieser Lehranstalt dokumentiert.

(Original: Badisches Generallandesarchiv Karlsruhe, Signatur 448/1805)

Notizen
 sehr gut
 gut
 mangelhaft
 ungenügend
 schlecht

Studienjahr 1859/60

Polytechnische Schule.

Jahres-Bericht

Carl Graebbe aus Frankfurt

Schüler der Maschinenbauerschule in Carlsruhe.

Unterrichtsfach	Prüfung Ergebnis	Flug	Erkenntnis	Beurteilung	Ergebnis der Prüfung	Name des Lehrers
Maschinenbau Vorlesung	angef. 3	Flug	gut			Reusch
Masch. Entwurf	angef. 3	Flug	gut			
Prakt. Maschinenbau	angef. 3	Flug	gut			Meissner
Techn. Zeichnung	angef. 3	Flug	gut			Meissner
Prognose d. Bauw.	angef. 3	Flug	gut			Kraus
Mineralogisches Praktikum	angef. 3	Flug	gut			

Carlsruhe den 16. Juli 1860.

31. 7. 1860

Der Vorstand
 Rb.

Abb. 9b: Auch im zweiten Kurs (Studienjahr 1859/60) an der Maschinenbauerschule des Karlsruher Polytechnikums wurden die Studenten noch wie Schüler behandelt. Die Professoren beurteilten nicht nur ihre fachlichen Leistungen, sondern gaben gleichermaßen ein Urteil ab über die Regelmäßigkeit des Unterrichtsbesuches sowie über Fleiß und Betragen.
 (Original: Badisches Generallandesarchiv Karlsruhe, Signatur 448/1806)

Um allerdings keinen falschen Eindruck aufkommen zu lassen, muß betont werden, daß der ganze Charakter des Polytechnikums eher dem einer Schule glich¹⁹⁾, was im übrigen für alle Lehranstalten dieser Art galt: Der Besuch der Vorlesungen war nämlich obligatorisch und am Ende eines jeden Studienjahres wurde den Schülern ein regelrechtes Zeugnis ausgestellt, in dem nicht nur ihre Leistungen in den einzelnen Fächern bewertet wurden, sondern auch Vermerke über Betragen und die Regelmäßigkeit der Teilnahme am Unterricht zu finden waren (Abb. 9a,9b). Graebe studierte zweifellos sehr eifrig, hörte Physik, eine Grunddisziplin für alle Fachrichtungen, bei Wilhelm Eisenlohr (1799-1872)²⁰⁾, Mineralogie bei Fridolin Sandberger (1826-1898) und Chemische Technologie bei dem Liebig-Schüler und früheren Industriechemiker Karl Seubert (1815-1868). Ganz begeistert war er von den anregenden Vorlesungen Sandbergers, die nicht nur Graebe lobend erwähnte:

"Die Geologie, welche ich jetzt höre, und die Herr Prof. Sandberger liest, ist sehr interessant; ich besuche kein Colleg so gern, wie dieses."²¹⁾

Es entsprach dem Primat der Praxisbezogenheit des am Polytechnikum gebotenen Unterrichtes, daß Sandberger seine Studenten auf geologische Exkursionen mitzunehmen pflegte²²⁾ und sie so vor Ort in seine Arbeit einführte, die darin bestand, bestimmte Teile Badens, insbesondere die Schwarzwaldregion, geologisch zu untersuchen und zu kartieren. Auch zu Seuberts Vorlesung über Chemische Technologie wurden Exkursionen angeboten, die das, was im Hörsaal theoretisch vermittelt wurde, durch Anschauung in der Praxis verdeutlichen sollten. So wissen wir aus Briefen, daß Graebe in Waghäusel die älteste Zuckerfabrik Badens²³⁾ besichtigte und dadurch Einblicke in einen wichtigen Zweig der organisch-chemischen Industrie nehmen konnte. Auch die Zinkbergwerke in Wiesloch²⁴⁾, die gerade in jenen Jahren ungeheuer florierten, waren Ziel einer Exkursion:

"Vor vierzehn Tagen schloß ich mich einer Excursion nach Waghäusel mit H.Dr. Seubert an. Mit dem ersten Zug fuhren wir nach Langenbrücken, von wo wir, nach einem allgemeinen Frühstück, mit einem Omnibus nach der großen Zuckerfabrik in Waghäusel fuhren. Es ist dies ein sehr großes Etablissement, welches jährlich 1 1/2 Millionen Centner Rüben verarbeitet. Das Anschauen der verschiedenen Manipulationen macht das, was wir früher im Vortrag hörten, erst recht deutlich. ... In Wiesloch sahen wir die Zinkbergwerke ... "²⁵⁾

Der Bezug zur Praxis wurde auch im Fach Maschinenkonstruktion gepflegt, wo die Studenten lernten, Maschinenteile, ganze Maschinen und sogar vollständige Anlagen zu entwerfen:

"Der Constructeur vom ersten Curs des Maschinenbau's will einmal in der Woche mit 15 Maschinenbauern aus unserem Curs die hiesige Maschinenfabrik besuchen. Es ist dies sehr angenehm, man wird zwar selten an die Reihe kommen, weil gerade unser Curs ungeheuer stark besucht ist."²⁶⁾

2.1. Studentenleben

Studienzeit – das heißt auch heute noch: Befreiung von elterlicher Bevormundung, Vorbereitung auf einen Beruf und Suche nach dem eigenen Lebensweg. Es lohnt sich, einmal zu verfolgen, wie Graebe diese wichtige Phase erlebte und verlebte.

Graebe wohnte in Karlsruhe bei einer Wirtin – im damaligen Studentenjargon salopp "Philisterin" genannt – zur Untermiete²⁷⁾ und wurde von ihr mit Frühstück und meist auch mit einem Abendessen versorgt. Diese legte ihm jeden Monat eine Rechnung vor, in der vom Kaffeeverbrauch bis zum verheizten Holz minutiös alles aufgelistet war, was Graebe konsumiert hatte. Der junge Studiosus pflegte diese Zahlungsaufforderung dann mit der Bitte um Begleichung an seine Eltern weiterzuleiten:

"Beiliegend werdet Ihr das Verzeichniß [sic!] meiner Ausgaben finden, welche durch die Schule & durch das Holz in diesem Monat sehr bedeutend sind. Das Frühstück ist ziemlich theuer, ich habe immer sehr viel Kaffee gehabt & ich werde Frau Hoffinger sagen, daß ich in Zukunft weniger haben will. Die letzte Zeit aß ich meist zu Hause zu Nacht, indem ich mir gewöhnlich Braten holen ließ."²⁸⁾

Zu Mittag dagegen aß er zusammen mit seinen Kommilitonen in einem Gasthof, wo für Studenten ein Mittagstisch gedeckt wurde:

"Der größte Theil unserer alten Mittagsgesellschaft hat sich auch in den holländischen Hof gezogen. Nach den zwei Mal, die ich bis jetzt da aß, scheint mir das Essen gut zu sein. Der Mittagstisch kostet 18 Kr."²⁹⁾

Und so gestaltete sich sein Tagesablauf:

"Ich gehe immer noch wie vor um 8 Uhr in's Polytechnikum & bleibe daselbst bis 12 Uhr. Dann wird auf dem Schloßplatz bis 12 1/2 Uhr gebummelt, so lange dauert nemlich [sic!] alle Tage die Musik. Um 1 Uhr esse ich; nach dem Essen wandere ich in's Polytechnikum, wo ich bis 5 Uhr bleibe."³⁰⁾

In Karlsruhe wurde er bei der Teutonia, der ältesten Burschenschaft an einer Technischen Hochschule, aktiv (Abb. 8). Allerdings war der Entschluß, dieser Verbindung beizutreten³¹⁾, mehr eine Verlegenheitslösung, da er sich den Teutonen zunächst eigentlich nur angeschlossen hatte, um in der neuen Umgebung etwas Gesellschaft zu haben. Nach einiger Zeit glaubte er sich unter Zugzwang gesetzt³²⁾ und meinte, zu einem offiziellen Eintritt verpflichtet zu sein.

Mehrere Briefe zeugen allerdings davon, daß er von der Richtigkeit dieses Schrittes selber nicht sehr überzeugt war³³⁾. Entschuldigend erklärte er seinen Eltern:

"Neulich bin ich activ in der Verbindung geworden; mein Hauptgrund war, daß wir eben so wenig Leute haben. Ich habe mir beim Eintreten vorbehalten, daß ich Mittwoch nie auf die Kneipe komme. Ich bin jetzt eigentlich nur verpflichtet das zu besuchen, was ich doch besucht hätte, den Fechtboden und den Convent, welcher Letzterer von 11-11 1/2 Uhr Sonntags ist und wo die Verbindungssachen abgehandelt werden. Ich hätte es aber doch vielleicht besser nicht gethan, weil ich wie früher an den Verbindungen sehr viel auszusetzen habe. Von meinen Arbeiten werde ich dadurch weiter nicht abgehalten."³⁴⁾

Und noch eine andere Zeiterscheinung hinterließ ihre Spuren in Graebes Freizeitgestaltung: die deutsche Turn- und Sportbewegung, die mit dem Namen des "Turnvaters" Friedrich Ludwig Jahn (1778-1852), einem patriotischen Berliner Lehrer, auf immer verknüpft sein wird. Der von Jahn propagierte Sportunterricht, der unverkennbar Anklänge einer vormilitärischen Ausbildung zeigte, war als Gegengewicht zur nur "geistigen" Ausbildung gedacht. Insbesondere unter Studenten fand die Bewegung viele Anhänger. Graebe, der den Sinn körperlicher Ertüchtigung darin sah "auch etwas für seine Gesundheit zu thun und nicht zum Stubenhocker zu werden"³⁵⁾, machte da keine Ausnahme und berichtete:

"Ich werde jetzt ein sehr eifriger Turner, was meiner Gesundheit gewiß sehr zuträglich ist, da die krumme Stellung beim Construiren der Brust jedenfalls schädlich ist."³⁶⁾

2.2. Ein Aufbaustudium wird geplant

Nachdem Graebe den zweijährigen Kurs an der Maschinenbauschule absolviert hatte, entschloß er sich, noch etwas Chemie zu studieren. Welche Überlegungen ihn dazu bewogen, verdeutlicht folgendes Zitat:

"Da mein Plan im Allgemeinen ist Techniker zu werden und da nun für die meisten Fabriken sowohl mechanische als chemische Kenntnisse erforderlich sind, so glaube ich, daß das Beste, was ich thun kann, ist, mir diese Kenntnisse zu erwerben. Um nun das Studium des Maschinenbaus mit Vortheil zu betreiben, habe ich keine Zeit mehr übrig mit Chemie mich hier zu befassen, welche überdies hier nicht besonders ist. Ich glaube daher, daß es sehr gut wäre, wenn ich noch 1 Jahr darauf verwenden könnte in einem Laboratorium zu arbeiten. Von Herbst bis Ostern wäre die Zeit etwas kurz; da das zweite halbe Jahr gewöhnlich am nutzbringen[d]sten ist, weil man die nöthige mechanische Fertigkeit erlangt hat, so glaube ich nicht, daß es Zeitverschwendung sei, erst Herbst in einem Jahr eine Stelle in einer Fabrik anzunehmen; im Gegentheile, ich kann viel eher Anspruch auf eine gute Stelle machen. Es gibt jetzt so viele junge Leute, die sich der Technik widmen; ich will daher suchen durch gründliches Wissen mich auszuzeichnen und Vielen zuvorkommen. Es wäre mir daher sehr lieb, wenn Ihr mir erlauben würdet erst noch 1 Jahr Chemie zu treiben. Dann

will ich gern, ja es ist mein eigener Wunsch, in eine Fabrik gehen. Ich werde dann nur um so leichter und schneller die Fabrikation begreifen und erlernen. Was das Kaufmännische betrifft, so läßt sich das wohl zum Theil in einer Fabrik mit erlernen [sic!]. Denn wenn man die Darstellung der Producte zu leiten versteht, die zur Fabrikation nothwendigen Stoffe kennt, den Kostenpunkt zu berechnen weiß (denn dies gehört dem Technischen an) [17] so kann das noch nothwendige Kaufmännische nicht schwer sein. Die Zeit, die ich noch hier verbringe, will ich dem Maschinenbau widmen, ich habe mich deßhalb aus dem Wasser- und Straßenbau wieder austreichen lassen. Das mineralogische Practicum (2 Std. wöchentl.) macht mir recht viel Freude." 37)

Diese Aussage zeigt, daß nicht rein wissenschaftliches Interesse ihn zu dem Entschluß bewog, sich im Anschluß an sein Maschinenbaustudium noch mit Chemie zu beschäftigen. Die Chemie war für ihn - zumindest in jener Lebensphase - nichts anderes als eine praxisnahe Hilfswissenschaft, die für die angestrebte, aber noch keineswegs näher definierte Tätigkeit in der Industrie in jedem Falle von Nutzen sein würde. Für die verschiedensten technischen Bereiche schien die Chemie der denkbar beste Ausgangspunkt zu sein und eine Basis zu liefern, die eine Karriere in bereits bestehenden Industriezweigen erleichterte, aber auch Chancen in erst noch zu schaffenden Produktionsbereichen eröffnete. Das Bild, das hinter dieser Vorstellung stand, war eine Frucht der Liebigschen Propaganda, nach der die Chemie nicht nur in bezug auf die Sicherung der Nahrungsgrundlagen als das Instrument der Wahl angepriesen, sondern auch zum wesentlichen Faktor beim industriellen Aufbau erklärt wurde. In seinem aufsehen-erregenden Aufsatz über den "Zustand der Chemie in Preußen" findet sich eine Passage, wo Liebig (1803-1873) jungen Fabrikantensöhnen und "Personen, die sich für die Industrie bestimmten", ein kurzes Chemiestudium ausdrücklich empfiehlt, weil sie dabei lernten, Probleme wissenschaftlich anzugehen und zu bearbeiten, kurz, sich dadurch Lösungsstrategien antrainierten, die ihnen zeitlebens immer wieder zugute kommen würden und zwar unabhängig von dem von ihnen später einmal ausgeübten Beruf:

"Ich habe bei Allen, welche das hiesige Laboratorium technischer Zwecke wegen besuchten, Söhne[n] von Fabrikanten oder Personen, die sich für die Industrie bestimmten, eine vorherrschende Neigung gefunden, sich mit Arbeiten der angewandten Chemie zu beschäftigen. Mit einer Art von Furcht und Besorgniß folgen sie gewöhnlich meinem Rathe, alle diese zeitversplitternden Tagelöhnerarbeiten bei Seite zu setzen und sich lediglich mit der Art und Weise bekannt zu machen, wie rein wissenschaftliche Fragen lösbar sind und gelöst werden müssen. ... Ich kenne viele davon, welche jetzt an der Spitze von Soda-, von Schwefelsäure-, von Zucker-, von Blutlaugensalz-Fabriken, von Färbereien und andern Gewerben stehen; ohne je damit zu thun gehabt zu haben, waren sie in der ersten halben Stunde mit dem Fabrikationsverfahren auf's vollkommenste vertraut, die nächste brachte schon eine Menge der zweckmäßigsten Verbesserungen." 38)

Um nochmals klarzustellen: Als Graebe nun begann, Chemie zu studieren, handelte es sich nicht um ein "Umsatteln", sondern eindeutig um ein "Zusatz- oder Aufbaustudium" im Liebigschen Sinn. Eine Darstellung wie diese trifft den wahren Sachverhalt also nur partiell:

"Was ihn veranlaßte, umzusatteln & der Chemie sich in die Arme zu werfen, kann nur vermutet werden. Ich denke mir, daß die damals weltbewegenden Entdeckungen Liebigs auf dem Gebiete der Ernährungskemie diesen Entschluß zeitigten."³⁹⁾

Graebe hätte durchaus die Möglichkeit gehabt, das beabsichtigte Ergänzungsstudium im Fache Chemie ebenfalls am Polytechnikum in Karlsruhe zu absolvieren, zumal es dort seit Herbst 1851 – auch das war Frucht der Liebigschen Propaganda – ein neues chemisches Unterrichtslaboratorium gab⁴⁰⁾. Dieses wurde von dem Agrarchemiker Carl Weltzien (1813–1870) geleitet, der ähnlich wie Liebig großen Wert darauf legte, die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Chemie herauszustreichen und sein Labor ganz explizit all jenen öffnete, die für ihren Beruf "naturwissenschaftliche und insbesondere chemische Kenntnisse" benötigten, "desgleichen solchen, die sich die Chemie speziell als Beruf gewählt hatten, oder sich zu Lehrern der Naturwissenschaften ausbilden"⁴¹⁾ wollten. In der Tat erfreute sich die chemisch-technische Schule des Karlsruher Polytechnikums zunächst großer Beliebtheit und konnte zu Beginn der fünfziger Jahre einen erstaunlichen Anstieg der Schülerzahlen verzeichnen⁴²⁾, wobei auch diese Entwicklung zweifellos Ausdruck der großen Hoffnungen war, die besonders das Wirtschaftsbürgertum in die Chemie als Erwerbsbasis setzte. Seit der 1852 erfolgten Berufung Robert Bunsens (1811–1899) an die nahe gelegene Universität Heidelberg war diese Tendenz aber rückläufig: Das Heidelberger Universitätslabor lief hinsichtlich seiner Popularität der Karlsruher chemisch-technischen Schule in Kürze den Rang ab, denn Bunsen bot an der Ruperto-Carola nicht nur ein praxisnahes Fachstudium an, sondern ermöglichte Chemikern darüber hinaus – selbst ohne den Nachweis des Maturums – die Promotion, um derentwillen die Technischen Hochschulen noch bis Ende des Jahrhunderts einen permanenten Kampf zu führen hatten⁴³⁾. Vor die Wahl gestellt: Universität oder Technische Hochschule, zogen die Chemiestudenten also eindeutig die Universität mit ihrer Möglichkeit zur Promotion vor.

3. Chemiestudium bei Robert Bunsen in Heidelberg

(Herbst 1860 – Frühjahr 1862)

Vor diesem allgemeinen Hintergrund ist Graebes Entschluß einzuordnen, an der Universität Heidelberg Chemie zu studieren¹⁾ (Abb. 10). Diese besaß seit Sommersemester 1855 ein neues, modern eingerichtetes Laboratorium, das als das beste chemische Hochschullaboratorium im damaligen Deutschland galt: Mußte im alten Heidelberger Institut noch alles Wasser in Eimern aus dem nächsten Brunnen geholt werden, so gab es jetzt als Neuerung eine Wasserleitung, die fließend Wasser heranführte. Auch brauchten offene Flammen nicht länger durch Verbrennen von Holzkohle, Spiritus oder Öl erzeugt zu werden, denn nun stand eine Gasleitung zur Verfügung, was das Arbeiten ungemein erleichterte²⁾. Die vorzügliche Ausstattung des Labors, die schon erwähnte Tatsache, daß Chemiker auch ohne Maturum promovieren konnten sowie die Nachricht, daß Liebig seit der Berufung nach München seine Lehrtätigkeit ganz aufgegeben hatte, trugen maßgeblich dazu bei, daß Heidelberg in Kürze zu einem neuen Zentrum der Chemikerausbildung in Deutschland avancierte und einen spürbaren Zuwachs an Chemiestudenten verzeichnen konnte³⁾.

Ordinarius für Chemie und alleiniger Vertreter dieses Faches innerhalb der Heidelberger philosophischen Fakultät war Robert Bunsen⁴⁾, einer der bekanntesten Chemiker seiner Zeit, der besonders in England höchstes Ansehen genoß. Bunsen selbst hatte noch zu einer Zeit studiert, wo ein naturwissenschaftliches Studium kaum praktische Erfahrung und Anschauung zu vermitteln pflegte. Um sich diese anzueignen, hatte er seinerzeit nach seiner Promotion eine 16-monatige Studienreise zu Maschinenfabriken, chemischen Produktionsanlagen, Bergwerken, geologischen Sammlungen und wissenschaftlichen Laboratorien unternommen, die ihn nach Berlin, Gießen, Heidelberg, Paris – unter anderem an die dortige Ecole Polytechnique – und Wien führte. Er war sich der Wichtigkeit eines anschaulichen und praxisbezogenen Unterrichtes folglich wohl bewußt und bemühte sich, seinen Studenten eine entsprechende Ausbildung zu vermitteln. Daher rührte also die bei Bunsen übliche, starke Betonung des Laboratoriumsunterrichtes, der ganz dem Liebigschen Konzept entsprach. Seine Unterrichtsdidaktik bot den Studenten zweifellos eine optimale Vorbereitung auf eine spätere Tätigkeit in der (chemischen) Industrie, selbst wenn er persönlich sich nicht sehr um die Praktikanten zu kümmern pflegte, sondern deren Betreuung weitgehend seinen Assistenten überließ, was Graebe taktvoll mit folgenden Worten umschrieb:

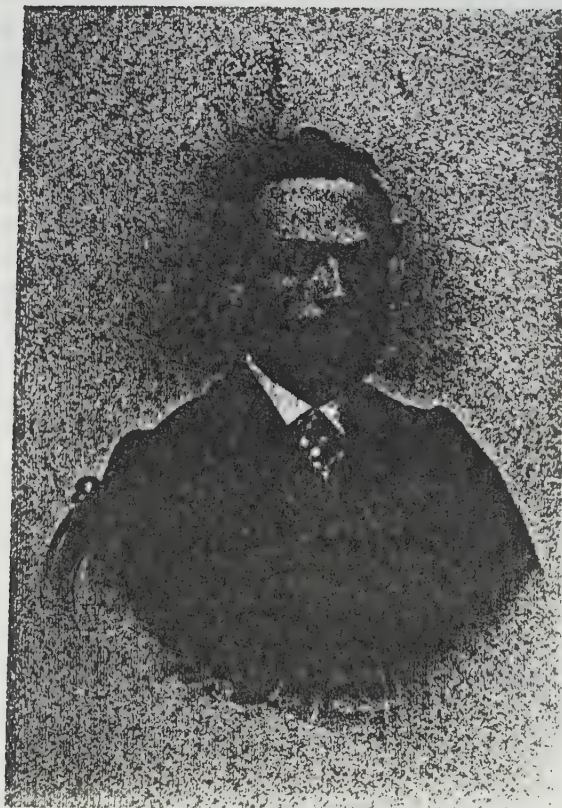


Abb. 10: Graebe als Student in Heidelberg (1860/62).
(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München,
Bildnummer 1210/7)

"Bunsen, damals mit seinen Untersuchungen über Rubidium und Caesium beschäftigt, nahm sich der Praktikanten weniger an. Unterrichtsassistent von Bunsen war damals Winkler und Vorlesungsassistent zuerst Mendius, der damals seine Umwandlung der Nitrile in Amine entdeckte, sein Nachfolger wurde Böckmann."⁵⁾

Die von Bunsen gestellten Praktikumsaufgaben, die vorwiegend analytischer Art waren⁶⁾, machten seine Schüler mit den wichtigsten, bei industriellen Qualitätsprüfungen angewandten Analysenmethoden vertraut. Lehrer wie Liebig oder Bunsen lieferten der Wirtschaft also genau den Typ von Chemikern, die in der Aufbauphase der (chemischen) Industrie benötigt wurden, d.h. Fachkräfte, die eine sich an aktuellen Problemen orientierende Arbeitsweise gewohnt waren und naturwissenschaftliche Forschungen nicht um ihrer selbst willen betrieben. Allerdings hatte die extreme Praxisbezogenheit des Bunsenschen Unterrichtes auch einige Nachteile⁷⁾: Ein Manko war sicherlich, daß die Überbetonung der praktischen Ausbildung auf Kosten der theoretischen Schulung ging. Bunsen selbst war ein ausgesprochener Feind jeglicher Theorie, ja, seine Abneigung gegen alles Theoretische ging sogar so weit, daß er es ungern sah, wenn seine Schüler Lehrbücher benutzten. Diesen soll er gelegentlich sogar erklärt haben - so berichtete es wenigstens ein ehemaliger Bunsen-Schüler -, daß eine einzige neue, experimentell gesicherte Tatsache alle geistvollen theoretischen Erörterungen aufwiege. Nicht Papiergelehrsamkeit, sondern Wissen aufgrund eigener Beobachtungen betrachtete er als das Ziel seines Unterrichtes⁸⁾. Ein weiterer Vorwurf, den man dem Bunsenschen Unterricht mit Recht machen kann, ist der der Einseitigkeit: Hatte er in seiner Marburger Zeit (1839-1851) noch mehrere verschiedene Vorlesungen gehalten, so z.B. über allgemeine und anorganische Chemie, über Elektrochemie oder über Stöchiometrie, so faßte er diese in Heidelberg zu einer einzigen, jedes Semester wiederkehrenden Vorlesung über "Allgemeine Experimentalchemie" zusammen⁹⁾. Wichtiger Bestandteil dieser berühmten, etwa hundert Wochenstunden beanspruchenden Vorlesung, die er 74 Semester lang regelmäßig las¹⁰⁾, waren die zahlreichen Demonstrationsversuche, die Bunsen sich meist selbst ausgedacht hatte. Diese, von Graebe sauber mitgeschriebene Experimentalvorlesung¹¹⁾, wird in seinen Briefen an die Eltern mehrfach mit sehr anerkennenden Worten bedacht:

"Außerordentlich interessant war die Vorlesung von Bunsen, in welcher derselbe durch seine neuen Versuche das Vorkommen einiger, auf unserer Erde vorkommender Elemente, auf der Sonne nachwies [sic!]. Dieser Beweis ist weder gewagt noch hypothetisch."¹²⁾

Überhaupt war Bunsen äußerst geschickt und einfallsreich im Zusammenstellen von Apparaten und kannte eine Menge kleiner Kunstgriffe, die das praktische Arbeiten im Labor erleichterten. So schildert Graebe z.B. eine typische, sich auf einem Feste zugetragene Begebenheit, die belegt, daß Bunsen ein unfehlbares Auge für alles hatte, was praktisch und irgendwie verwertbar war:

"Bunsen wird wieder mit von Stopfen gefüllten Taschen nach Haus gekommen sein, da er ein eifriger Sammler von Champagnerstopfen ist, die ihrer Güte wegen sich sehr gut für chemische Zwecke eignen."¹³⁾

Während Bunsen der organischen Chemie in Marburg noch eine eigene, vierstündige Vorlesung gewidmet hatte, berücksichtigte er dieses wichtige und mit dem Großwerden der Farbstoffindustrie zunehmend wichtiger werdende Gebiet während seiner Heidelberger Zeit in Lehre und Forschung überhaupt nicht mehr¹⁴⁾. Er herrschte wie ein Patriarch im Universitätsinstitut und hatte dieses so weit auf seine eigenen Forschungsinteressen ausgerichtet, daß Studenten, Doktoranden und Habilitanden, die sich der organischen Chemie widmen wollten bzw. eigenen Problemstellungen nachzugehen begannen, Bunsens Institut verlassen mußten. Ihnen blieb nichts, als in eines der nicht zur Universität gehörigen, meist sehr schlecht ausgestatteten "Privatlaboratorien" zu gehen, die nicht selten sogar von ehemaligen Bunsen-Schülern betrieben wurden: August Kekulé (1829-1896) war von 1856 bis 1858 Besitzer eines solchen Privatlaboratoriums in Heidelberg, ebenso Albert Ladenburg (1842-1911), Ludwig Carius (1829-1875), Emil Erlenmeyer (1825-1909), Wilhelm Lossen (1838-1906), August Bernthsen (1855-1931) und andere¹⁵⁾. Auch von Graebe wissen wir, daß er aus eigener Initiative das wettzumachen versuchte, was Bunsen ihm an zeitgemäßer Ausbildung vorenthielt: Er eignete sich seine ersten Kenntnisse der organischen Chemie in der Vorlesung eines dieser von Bunsen "vertriebenen" Privatdozenten an, bei Ludwig Carius, dessen Unterricht er aber nicht besonders schätzte¹⁶⁾. Bunsens ablehnende Haltung gegenüber der organischen Chemie ist nicht leicht zu erklären, hatte er doch in jüngeren Jahren, von 1837 bis 1843, selber eine Untersuchungsreihe durchgeführt, die als eine der klassischen Arbeiten der organischen Chemie gilt und für die damalige Theoriediskussion insofern sehr wichtig war, als die ihm damals vermeintlich geglückte Isolierung des Kakodyl-Radikals eine Bestätigung für Berzelius' (1779-1848) dualistische Radikaltheorie darzustellen schien¹⁷⁾. Mit dem Ergebnis seiner Kakodyl-Arbeiten war das Problem der chemischen Bindung in organischen Substanzen für Bunsen selbst offenbar endgültig geklärt und damit abgeschlossen. Obwohl der Theorienstreit wenig später erst richtig losbrach, lehnte Bunsen alle weiteren "Übertriebenen Spekulationen" über die Natur der Valenzkräfte rigoros ab und wandte sich besonders gegen die neuen unitarischen Theorien¹⁸⁾.

Jedenfalls bleibt festzuhalten, daß sich Bunsen in Heidelberg ausschließlich mit analytischen, anorganischen, physikalisch-chemischen und mineralogischen Experimentalarbeiten beschäftigte. Studenten, die ihren Schwerpunkt auf theoretische oder organische Chemie legen wollten, konnten bei Bunsen zwar handwerkliches Geschick erlernen oder dieses perfektionieren, mußten ihre Ausbildung dann aber bei anderen Lehrern vervollkommen, weshalb ein Studium in Heidelberg für Viele, die sich vorzugsweise der wissenschaftlichen und nicht der industriellen Chemie zuwenden wollten, oft nur eine Zwischenstation von ein- oder zweisemestriger Dauer war: So studierte Adolf Baeyer (1835-1917), Graebes nachmaliger Berliner Lehrer, lediglich zwei Semester bei Bunsen, um sich dann Kekulé anzuschließen, August Horstmann (1842-1929), der später ein bedeutender Physikochemiker wurde, verhielt sich ebenso und ging zu Erlenmeyer, Ludwig Knorr (1859-1921), der Erfinder des Antipyrins, verließ seinen Lehrer Emil Fischer für ein Semester, um nach Heidelberg zu wechseln, ebenso August Bernthsen, der damit dem Rat seines Lehrers Kekulé folgte.

Über Graebes Arbeiten im Heidelberger Universitätsinstitut läßt sich seinen Briefen wenig entnehmen¹⁹⁾. Es wird lediglich berichtet, daß er dort die Arbeitsweise der Gasanalyse kennenlernte: Bunsen, ein anerkannter Fachmann für Eudiometrie, hatte besonderen Wert darauf gelegt, daß das neue Laboratorium mit einem eigenen Raum für diese von ihm maßgeblich weiterentwickelte Analysenmethode²⁰⁾ ausgestattet wurde: Die Wände des "Gaszimmers" waren zum Teil hohl, um möglichst konstante Temperaturen zu gewährleisten; aus dem gleichen Grunde war unter diesem nicht beheizbaren Raum der Eiskeller angelegt. Arbeitstische und Fußboden waren so eingerichtet, daß eventuell verspritztes Quecksilber sich an einer einzigen Stelle wieder sammeln konnte. Wie das Arbeiten unter solchen Bedingungen für den experimentierenden Studenten aussah, beschrieb Graebe so:

"Was Kälte ist, habe ich diesen Winter kennengelernt, indem zu Gasanalysen, die ich gemacht habe, ein ungeheiztes Zimmer nötig ist und ich öfters bei Null Grad meine Hände in Quecksilber tauchen mußte. Doch man gewöhnt sich nach und nach daran, indem der Chemiker nach Eisenlohr's Ausspruch Haut wie Esels-haut bekommt."²¹⁾

Zum Besuch anderer Lehrveranstaltungen ließ die zeitraubende Laboratoriumsarbeit fast keine Zeit mehr. Graebe fand allerdings immer noch Muße genug, um in seinen Abendstunden eine Geschichtsvorlesung bei dem bekannten Historiker Ludwig Häusser (1818-1867) zu hören²²⁾, ein Faktum, das angesichts seiner sich später manifestierenden chemiehistorischen Interessen besondere Erwähnung ver-

dient. Vom Unterricht weiterer Koryphäen der Heidelberger Alma mater zu profilieren, war ihm dagegen nur selten möglich und Äußerungen wie diese sind eher Ausnahmefälle:

"Gestern war ich in einer der Vorlesungen, deren Ertrag für das Steindenkmal bestimmt ist. Pr. Helmholtz las über Harmonie und Dissonanz der Töne. Mir gefiel die Vorlesung sehr gut; doch glaube ich, daß das[s] der größte Theil des Publikums sie nicht vollständig verstanden hat, wenigstens war sie für Leute, die noch keine Akustik gehört hatten, nicht leicht faßlich, und hierzu sind wohl fast alle Damen, die sehr zahlreich anwesend waren, zu rechnen. Es ist mir dies ein neuer Beweis, daß es nur äußerst schwierig ist, ja fast unmöglich, über einen solchen naturwissenschaftlichen Gegenstand, einen auf den Raum einer Stunde beschränkten Vortrag zu halten, der allgemein verständlich ist und nicht uninteressant, (indem er über die Vorbegriffe nicht hinauskommt). Das eigentliche Interessante eines naturwissenschaftlichen Gegenstandes erkennt man nie aus bloß oberflächlichen unbestimmten Betrachtungen's [sic!]."²³⁾

3.1. Die Promotion

Graebe war zunächst im Zweifel, ob er bei Bunsen promovieren sollte²⁴⁾. Sein anfängliches Zögern ist deutlicher Ausdruck dafür, daß ihm immer noch ein technischer Beruf in einer Fabrik als Wunsch- und Zielvorstellung vorschwebte und zu diesem Behufe brauchte er den akademischen Grad nicht notwendigerweise. Er war aber ehrgeizig genug, um sich von der Tatsache verunsichern zu lassen, daß seine Studienkollegen recht regen Gebrauch von der Möglichkeit machten, zu dem prestigeträchtigen und karrierefördernden Titel zu gelangen - zu Semesterende "wimmelte es unter den Chemikern in Heidelberg nur so an neu geschaffenen Doctoren"²⁵⁾. Zudem wies auch Bunsens Unterrichtsassistent ihn darauf hin, daß der Doktorgrad unter Umständen auch in der Industrie ganz nützlich sein könne:

"Was zuerst den Doctor betrifft, so rieth mir Dr. Winkler, unser Assistent, ihn zu machen, da er in manchen Verhältnissen von Nutzen sein kann. Hofrath Bunsen spricht sich weniger dafür aus. Jedenfalls werde ich mich so lange, wie ich hier bin noch entscheiden. Wenn ich ihn machen will, so werde ich die Ferien zum Vorbereiten für das Examen benutzen. Ich glaube, daß es für mich zweckmäßig ist, nächsten Sommer noch zu studiren, und dann mir für den Herbst eine Stelle in einer Fabrik oder in einem Laboratorium zu suchen. Auf was für einen speciellen Fabrikzweig ich mich am besten werfe ist mir noch nicht klar, und auch wohl im voraus nicht zu bestimmen."²⁶⁾

Da die philosophische Fakultät in Heidelberg bis zum Jahre 1889 zur Promotion weder den Nachweis des Abiturs noch die Ablieferung einer Dissertation verlangte²⁷⁾, war der Erwerb des Doktorhutes mit relativ geringem Arbeitsaufwand möglich, so daß die Entscheidung leicht fiel: Als Nicht-Humanist mußte Graebe

sich lediglich einige Lateinkenntnisse aneignen, um die obligate Lateinprüfung bestehen zu können, die auch Chemiker beim mündlichen Doktorexamen ablegen mußten²⁸⁾. Am 29.4.1862 promovierte er mit dem Prädikat "summa cum laude" zum Dr. phil.²⁹⁾, legte aber, wie die meisten anderen Kandidaten, keine Doktorarbeit vor, sondern stellte sich lediglich dem Rigorosum (Abb. 11,12).

4. Studium der organischen Chemie bei Hermann Kolbe in Marburg (Sommer 1862)

Da die organische Chemie in Graebes Ausbildung bis zu diesem Zeitpunkt nur eine marginale Rolle gespielt hatte, ging er nach seiner Promotion an die kurhessische Landesuniversität Marburg, um sich dort bei Hermann Kolbe (1818-1884), einem prominenten Bunsen-Schüler, gezielt mit jenem aufsteigenden Gebiet der Chemie zu beschäftigen, das gerade in der Industrie große materielle Gewinne versprach: der Organik. Kolbe selbst hatte sich bevorzugt diesem entwicklungsfähigen Forschungsgebiet zugewandt und vergab nach 1859 an seine Schüler fast nur noch Themen über Probleme der Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, wobei er den Aspekt der Praxisbezogenheit seiner Arbeiten keineswegs aus den Augen verlor. Ohne ordentlich immatrikuliert zu sein¹⁾, arbeitete Graebe also im Marburger Universitätslaboratorium und besuchte außer einer ihn interessierenden Geologie-Vorlesung²⁾ auch eine von Kolbes Lehrveranstaltungen:

"Da Kolbe im Sommersemester unorganische Chemie las, so hörten wir älteren Praktikanten nur eine einstündige, sehr interessante Vorlesung, in der Kolbe einen Überblick über die Konstitution der organischen Verbindungen, entsprechend seinen theoretischen Ansichten, gab. In der damaligen Zeit war die von ihm entwickelte Radikaltheorie ein vortrefflicher Ausgangspunkt zum Verständnis der in Entwicklung begriffenen Strukturtheorie. Es war nur notwendig, seine damals noch nach Äquivalenten geschriebenen Formeln nach neuen Atomgewichten umzuschreiben, um mit Leichtigkeit zum Verständnis der Strukturformeln zu gelangen."³⁾

Graebe wohnte in der Nähe des Institutes und aß für 6 1/2 Taler monatlich im Hotel Pfeiffer zu Mittag, da an der traditionellen Mittagstafel im "Gasthaus zum Ritter", wo die Marburger Naturwissenschaftler - Studenten und akademische Lehrer - gemeinsam speisten, kein Platz mehr frei war⁴⁾:

"Ich stehe um 6 Uhr auf, lese ein wenig und wandere um 7 1/2 in das Laboratorium, wo ich mit Ausnahme von zwei Tagen, an welchen ich von 11 bis 12 reite, bis zum Essen bleibe. Nachmittags bin ich von 2 bis 5 oder meistens bis 6 im Laboratorium. Dann wird gebadet, ein Spaziergang gemacht; um 9 Uhr bin ich gewöhnlich wieder zu Hause, so daß ich meine Lampe mehr benutze als ich erwartete.

Abb. 11: Graebe promovierte am 29.4.1862 an der Ruperto-Carola in Heidelberg. Im Rigorosum hatte er Chemie als Hauptfach und Mineralogie und Physik als Nebenfächer gewählt. Das oben abgebildete Protokoll seiner Doktorprüfung enthält vier Teile: 1) G[eheimer] H[of] R[ath] Bähr legt zum Übersetzen Caesar Bell. Gall. II cap 5 u. 6 vor. Ich fand mich befriedigt. Bähr 2) Chemie, Geh[eimer]r[ath] Bunsen. Candidat beantwortet die ihm vorgelegten Fragen sämtlich zu meiner vollkommensten Zufriedenheit R. W. Bunsen 3) Physik, Prof. Kirchhoff. Ich wurde von den Antworten des Candidaten vollkommen befriedigt. G. Kirchhoff 4) Mineralogie, Prof. Blum. Ich bin mit der Beantwortung der Fragen vollkommen zufrieden. Blum. Beschluß: Promotion mit der ersten Note. (Original: Universitätsarchiv Heidelberg, Akte H-IV-102/60)

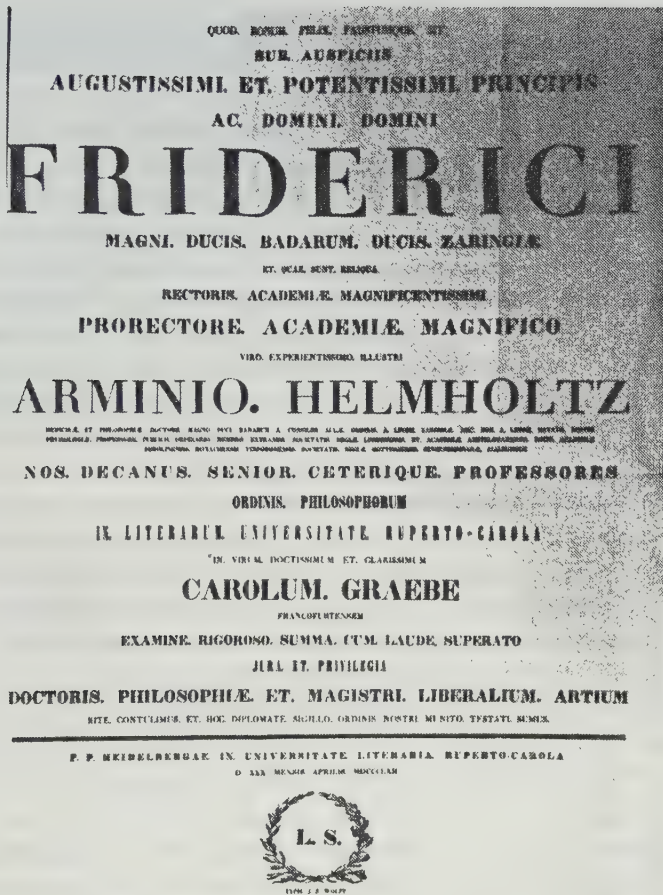


Abb. 12: Graebes Promotionsurkunde, ausgestellt zu Heidelberg, den 30.4.1862. Er promovierte mit dem Prädikat "summa cum laude" zum Dr.phil. Genau fünfzig Jahre später, am 30.4.1912, wurde ihm zur Feier seines "goldenen Doktorjubiläums" von der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Heidelberg eine erneuerte Urkunde überreicht. (Original: Universitätsarchiv Heidelberg, Akte H-IV-102/60)

Kolbe gefällt mir immer besser; er hat auch einen prachtvollen Vortrag. Samstag ist nur vormittags Laboratorium; ich benutze daher diesen Tag, um mich im Lesecabinet des Casino mit dem, was die verschiedenen Zeitschriften bringen, bekannt zu machen."⁵⁾

In Kolbe, der nach Graebes späterem Urteil gerade in den Jahren zwischen 1851 und 1865 "die Glanzzeit seiner Forscherlaufbahn"⁶⁾ erlebte, hatte er einen engagierten Pädagogen als Lehrer, der darüber hinaus allgemeine Bedeutung hatte als zeitweiliger Herausgeber des namhaften "Handwörterbuches der reinen und angewandten Chemie", Verfasser eines Organik-Lehrbuches, und schließlich auch als Redakteur eines altherwürdigen Fachjournals, das er zur Plattform seiner Ideen macht. Was aber für unsere Fragestellung noch wichtiger ist: Kolbe war zweifellos einer jener Chemiker des 19. Jahrhunderts, die tiefes Interesse an theoretischen Fragen hatten. Selbst wenn die Theoriediskussion nach 1860 über ihn hinwegzugehen begann, verdankt sie ihm – wenigstens bis zu einem gewissen Punkt – wichtige Impulse und grundlegende Experimentaluntersuchungen. Graebe begegnete im Sommersemester 1862 somit einem Forscher, der ihm präparativ viel Neues bieten konnte und ihn zum ersten Mal in die Systematik der organischen Chemie einführte, wenn auch auf der Grundlage einer theoretischen Betrachtungsweise, die gerade zu Beginn der sechziger Jahre ernsthaft ins Wanken geriet. Um deutlich zu machen, welche "Schule" nun auf Graebe wirkte, sei Kolbes Standpunkt im folgenden skizziert.

4.1. Kolbe als Vertreter einer modifizierten Radikaltheorie

In den vierziger und fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt, die die wachsende Zahl der organischen Verbindungen klassifizieren sollten. Die erste umfassende dieser Theorien, die elektrochemisch-dualistische Radikaltheorie von Berzelius, wurde bereits oben erwähnt. Sie ging davon aus, daß die organischen Stoffe wie die anorganischen hinkar aufgebaut seien, nämlich aus einem elektronegativen Teil (z.B. Sauerstoff, Chlor) und einem elektropositiven Teil (einem sog. "Radikal"). Diese beiden dipolartigen Zentren sollten durch gegenseitige elektrostatische Anziehung zusammengehalten werden⁷⁾. Organische Verbindungen erschienen so als Oxide, Chloride usw. von "Radikalen", jenen Atomkomplexen, die nach Charakter und Funktion den Metallatomen in anorganischen Metalloxiden gleichgesetzt wurden. Die organischen Radikale wurden als unveränderlich angesehen und sollten – so wenigstens die "ältere" Radikaltheorie – keine elektronegativen Elemente als Bestandteile enthalten können. Ein besonderes Kennzeichen der Radikaltheo-

rie war, daß sie davon ausging, ein solches Radikal ließe sich auch unverändert isolieren und könne frei existieren. Als Justus Liebig und Friedrich Wöhler (1800–1882) 1837 im Verlaufe ihrer berühmten Arbeiten über das Bittermandelöl nachweisen konnten, daß in einer ganzen Anzahl von Verbindungen, die mit der Benzoesäure in Beziehung standen (z.B. Benzoylchlorid und -bromid, Benzamid, Benzaldehyd usw.), eine stets unveränderte Gruppe von Atomen, das "Benzoyl" (C_6H_5CO), als allen gemeinsamer Baustein auftrat, lieferten sie der Berzeliusschen Radikaltheorie eine wichtige Stütze. Ihre Untersuchungen hatten bewiesen, daß es feste Atomgruppierungen gibt, die das Grundgerüst verwandter Verbindungen bilden, führten allerdings nicht zur Isolierung des freien Benzoyls. Zudem beinhalteten ihre Beobachtungen in gewisser Hinsicht auch einen Widerspruch zur orthodoxen elektrochemischen Auffassung und zwangen nach und nach zu einer Weiterentwicklung des Radikalbegriffes: Da das Benzoylradikal nämlich Sauerstoff enthielt, sah man sich genötigt, auch elektronegative Elemente als Radikalbestandteile anzuerkennen. Eine glänzende Bestätigung und Festigung wurde der Radikaltheorie zuteil, als in der Folgezeit noch weitere Radikale erkannt, wenn auch nicht isoliert werden konnten: Neben der schon früher mit diesem Begriff belegten Cyan- und Ammoniumgruppe das Methyl, Ethyl, Amyl, Cetyl, um nur einige zu nennen, und schließlich das schon erwähnte Kakodyl, das erste Radikal, das man wirklich in freier Form isoliert zu haben glaubte. Dies alles schien die Ansicht, daß die organische Chemie in Gestalt der Radikale ihre eigenen "Elemente" besäße, in wunderbarer Weise zu bestätigen.

Einer der ersten Befunde, welcher mit der dualistischen Radikaltheorie in ernsthaften Widerspruch geriet, ergab sich aus einer Beobachtung von Dumas (1800–1884), der 1834 darauf aufmerksam machte, daß Wasserstoff in einer Reihe von Verbindungen durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt werden kann, ohne daß dadurch der chemische Charakter dieser Substanzen wesentlich verändert würde, was anhand der ähnlichen Eigenschaften von Paaren wie Trichloressigsäure/Essigsäure, Chloral/Acetaldehyd oder aber Chloroform/Methan leicht zu überprüfen war. Mit den von Dumas beschriebenen Substitutionsreaktionen war die dualistische Theorie, nach der ein elektropositives Atom unmöglich durch ein elektronegatives ausgetauscht werden konnte, fragwürdig geworden. Diese Untersuchungen hatten die Grundlage zur Formulierung der Typentheorie⁸⁾ gelegt, die in ihrer ältesten Spielart nichts weiter besagte, als daß in der organischen Chemie bestimmte Gruppierungen existieren, die in ihren Haupteigenschaften oftmals erhalten bleiben, auch wenn einzelne Elemente des Typs durch andere ersetzt werden. Am Beispiel der von Dumas beschriebenen Substitutionsreak-

tionen hatte sich zum erstenmal gezeigt, daß der Einfluß der chemischen **Natur** der eintretenden Atome nicht selten unerwartet hinter dem Einfluß des Substitutionsortes zurücktritt. Das aber war mit den Anschauungen der Radikaltheorie vollkommen unvereinbar, die ja gerade davon ausging, daß die **Eigenschaften** einer Verbindung in erster Linie durch **Charakter** und **Zahl** der eine Molekel konstituierenden Atome bestimmt würden. Unter dem Druck der experimentell gewonnenen Fakten wurden die Anhänger der Radikaltheorie Schritt für Schritt zu gewissen Zusatzhypothesen (z.B. der "Paarlingshypothese")⁹⁾ gezwungen und mußten die Vorstellung der Unveränderlichkeit der Radikale schließlich aufgeben, so daß nach den revidierten Vorstellungen ein Radikal letztlich eine veränderliche, substituitionsfähige Atomgruppierung bezeichnete, eine Ansicht, die sich von der orthodoxen Definition Berzeliusscher Prägung recht weit entfernt hatte.

Verständlicherweise übte die Radikaltheorie, zu der Bunsen und Wöhler, die beiden akademischen Lehrer Kolbes, so entscheidende Beiträge geliefert hatten, auf diesen selbst sehr nachhaltigen Einfluß aus. Kolbe hing aber nicht dem ursprünglichen, ganz simplen elektrochemischen Dualismus an, sondern einer modifizierten Variante, mit der sich wenigstens die Substitutionsreaktionen, die der älteren Radikaltheorie so große Schwierigkeiten bereitet hatten, in das elektrochemische Konzept einordnen ließen¹⁰⁾. Auch war er zunächst durchaus bereit, neue, experimentell abgesicherte Befunde in sein Theoriengebäude zu integrieren: Als sein Freund Edward Frankland (1825-1899) 1852 im Zusammenhang mit Untersuchungen über metallorganische Verbindungen zeigen konnte, daß Atome eines bestimmten Elementes eine charakteristische Wertigkeit besitzen und somit andere Atome oder Atomgruppen nur bis zur Sättigung dieser Wertigkeit zu binden vermögen, war Kolbe einer der ersten, die die Bedeutung des Begriffes der "Sättigungskapazität" erkannten und diesen akzeptierten, womit ein wesentlicher Schritt auf dem Weg zur späteren Strukturchemie vollzogen war.

Vollkommen verschloß er sich aber gegenüber den Ideen der von Charles Gerhardt (1816-1856) erstmals klar formulierten (sog. neueren) Typentheorie, die nichts anderes war als ein Versuch, sämtliche Verbindungen der anorganischen und organischen Chemie ganz abstrakt nach bestimmten Bauplänen zu ordnen. Diese sah Gerhardt aufgrund wichtiger Entdeckungen, die Adolphe Wurtz (1817-1884), August Wilhelm Hofmann (1818-1892) und Alexander William Williamson (1824-1904) gemacht hatten, in den vier einfachen anorganischen Verbindungen Ammoniak, Wasser, Wasserstoff und Chlorwasserstoff vorgegeben¹¹⁾. Da Graebe in seinen ersten Veröffentlichungen - obwohl damals schon Anhänger der Strukturtheorie -

noch die antiquierte **Schreibweise** der Typentheorie benutzte, soll hier anhand einiger Beispiele vorgeführt werden, wie man organische Verbindungen von den eben genannten Grundtypen ableitete:

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N}$
Typ: Ammoniak	Ethylamin	Anilin
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array}} \right\} \text{O}$
Typ: Wasser	Ethylalkohol	Benzoessäureanhydrid
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}} \right\}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array}} \right\}$
Typ: Wasserstoff	Aceton	Acetaldehyd
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array}} \right\}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}} \right\}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{Cl} \end{array}} \right\}$
Typ: Chlorwasserstoff	Ethylchlorid	Acetylchlorid

Obwohl auch Kolbe bemüht war, die organischen Verbindungen konsequent aus den anorganischen abzuleiten – ein großer Teil seiner Arbeiten beschäftigte sich von 1855 an mit der Untersuchung von Carbonsäuren und deren Derivaten, die er auf die Kohlensäure¹²⁾ als Grundtyp zurückführte –, lehnte er die Typentheorie, die eine organische Molekel als ein einheitliches Ganzes – eben unita-

risch - betrachtete, apodiktisch ab. Mit seiner starren Position, die in vielen Punkten unlogisch, inkonsequent und in sich selbst widersprüchlich war, zumal er und seine vermeintlichen Gegner oftmals das gleiche Anliegen verfolgten, schnitt er sich selbst von der weiteren Entwicklung ab. Schon in ihrer ältesten Form stellte die unitarische Typentheorie nämlich einen Fortschritt gegenüber den dualistischen Auffassungen dar: Während die Dualisten die innere Differenzierung der Molekel weiterhin als bloße **Zweiteilung** verstanden, wurde mit der Typentheorie zunehmend deutlich, daß ein Molekül bis auf seine **einzelnen Atome** aufgegliedert werden müsse. Damit aber bahnte sich der Weg zur Strukturchemie an, die aus der Kontroverse zwischen Radikal- und Typentheorie entstand und die Vorzüge beider vereinigte, doch beide Vorläufertheorien zugleich überwand. Den Vertretern der Typentheorie machte Kolbe zum Vorwurf, daß ihre Formeln nicht eindeutig seien, weil man jede beliebige Verbindung auf mehr als einen der Gerhardschen Grundtypen zurückführen könne¹³⁾. Ebenso erbittert wie anfangs die Typen- bekämpfte Kolbe später die Strukturtheoretiker. Kolbe, der erklärte Feind der Strukturchemie, wurde nicht müde, diese als "papierne Chemie", "wertlose Spielerei", "Phantasiegebilde" abzutun¹⁴⁾. In polemischen Streitschriften griff er die Vertreter der neuen Strukturchemie, August Kekulé, Adolf Baeyer, Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), Johannes Wislicenus (1835-1902) und andere, derart verletzend an, daß der prominenteste, Kekulé, bereits 1861 jede weitere kritische Auseinandersetzung mit ihm ablehnte. Obwohl Kolbe bei diesen teilweise sehr persönlichen Angriffen fast schon pathologisch zu nennende Charakterzüge an den Tag legte, muß er, wie auch Graebe mehrfach¹⁵⁾ bestätigte, im persönlichen Umgang ein eher lebenswürdiger Mensch gewesen sein:

"Kolbe's Angriff auf Kekulé habe ich mit Bedauern gelesen. Er schadet sich mehr wie Kekulé. Letzterer hätte seine Rede besser nicht drucken lassen; ich finde sie lang nicht auf der Höhe dessen was Kekulé früher geschrieben, namentlich, wenn man sie mit der Einleitung des Lehrbuchs vergleicht. Aber Kolbe's Kritik geht doch über alles Berechtigte hinaus. Ich bedauere es immer, daß ein so bedeutender Forscher, der persönlich so lebenswürdig ist, sich durch solche Aufsätze selbst in ein so falsches Licht stellt. Fernstehende machen sich das Bild eines unangenehmen Menschen."¹⁶⁾

Obwohl wir nicht genau wissen, über welches Thema Graebe bei Kolbe arbeitete - es gibt lediglich eine kleine Randbemerkung, die besagt, daß er "zur Ausführung einer selbständigen Arbeit in Marburg nicht gelangte und daß die in Angriff genommenen Versuche keine Resultate gaben"¹⁷⁾ -, dürfte er - unabhängig davon, daß sein Lehrer schon 1862 theoretisch nicht mehr ganz auf der Höhe der Zeit stand - bei ihm doch Grundsätzliches gelernt haben: bestimmte Verwandt-

schaftsverhältnisse zwischen organischen Verbindungen zu erkennen und um die Existenz einzelner, experimentell nachweisbarer funktioneller Gruppen zu wissen.

Graebe blieb nur für die Dauer eines Semesters in Marburg¹⁸⁾. Da er sich über Kolbes Persönlichkeit und vor allem dessen Vortragsstil in den Briefen an die Eltern immer wieder sehr angetan äußerte und sich in dem "als langweilig verschrienen"¹⁹⁾ Provinzstädtchen eigentlich auch wohl fühlte, ist zu vermuten, daß ihm wohl die schlechten Arbeitsbedingungen im Marburger Universitätslabor mißfallen haben werden: Die angespannte Wirtschafts- und Finanzlage in Kurhessen erlaubte es erst im Jahre 1881, anstelle des kleinen und in jeder Beziehung "mangelhaft"²⁰⁾ ausgestatteten Laboratoriums, das Kolbe in Marburg hatte übernehmen müssen, ein neues zu errichten. Graebe, der von Heidelberg her ja den modernsten Laborkomfort gewohnt war, hielt fest:

"Leuchtgas gab es damals noch nicht in Marburg. Es mußte also mit Spirituslampen und Holzkohle gearbeitet werden. Die Verbrennungen mit Holzkohle waren aber sehr gut auszuführen. Auch bei Bunsen hatten, wie ich in Heidelberg war, zu denselben die Praktikanten noch Holzkohle benutzt; nur das Ausziehen der Verbrennungsrohre mittels einer mit Weingeist gespeisten Lampe war mühsam. Phosphorchlorür und Phosphorchlorid wurden noch im Laboratorium dargestellt, und zwar durch den Diener."²¹⁾

5. Assistent bei Robert Bunsen in Heidelberg (Herbst 1862 – Frühjahr 1864)

Bunsen verfügte in Heidelberg über zwei Assistentenstellen, die so verteilt zu werden pflegten, daß der eine Assistent sich um die Betreuung der Praktikanten im Labor zu kümmern hatte, während der zweite ausschließlich für die Vorbereitung der zahlreichen Vorlesungsversuche zuständig war, die Bunsen in seiner täglich stattfindenden, berühmten Experimentalvorlesung zu demonstrieren gedachte. Auch war es Aufgabe des letzteren, die von Bunsen gern gebrauchten tabellarischen Zusammenstellungen rechtzeitig vor jeder Stunde an die Tafel des Chemie-Hörsaaes zu schreiben. Jene Position des Vorlesungsassistenten trug Bunsen nun seinem früheren Schüler Graebe an, der seinerseits nur zu gerne zusagte, bedeutete dieses Angebot doch endlich ein eigenes Jahreseinkommen von immerhin 260 Gulden, zuzüglich freier Logis im zweiten Stock des Universitätslaboratoriums¹⁾. Das also lockte Graebe schon im Herbst 1862 wieder nach Heidelberg, zurück unter die Fittiche des genial-einseitigen Meisters der experimentellen Methodik!

"Ich bin schon in meine Stelle eingetreten, und werde morgen zum ersten Mal im Vortrage erscheinen; ich bin begierig wie es geht.²⁾ ... Gestern bin ich hier in's Laboratorium eingezogen und habe so eben [sic!] meine Sachen eingeräumt. Die Zimmer sind groß, einfach [!] aber vollständig möbiliert. Mein Bett habe ich schon gestern aufschlagen lassen; ... Die Zimmer besorgt die Frau vom Pedellen, welcher im Haus wohnt. Das Frühstück mache ich mir selbst ... Das Wasser mache ich über Gas kochend, Brödchen und Milch besorgt mir der Diener des Laboratorium's. Meinen Mittagstisch habe ich im Beirischen [sic!] Hof, wo ich mit 7 Bekannten aus dem Laboratorium zusammen esse; ... In meine Stelle habe ich mich recht gut gefunden, und die Beschäftigung sagt mir recht gut zu. ... Unter den Laboranten habe ich noch eine große Anzahl alter Bekannter, mit denen ich viel umgehe."³⁾

Und einige Zeit später:

"In meine Stelle habe ich mich vollkommen und leichter als ich es dachte eingewöhnt. Im Anfang kam es mir etwas ungewohnt vor [!] mit Kreide an die an der Wand befestigten [sic!] Tafel zu schreiben, ich muß nemlich [sic!] vor der Vorlesung zuweilen Tabellen daran schreiben."⁴⁾

Im Hinblick auf seine eigene spätere akademische Lehrtätigkeit profitierte Graebe enorm von den Fertigkeiten, die er sich in seiner Funktion als Vorlesungsassistent aneignete:

"Dieselbe [d.h. die Stellung als Vorlesungsassistent] war für mich eine sehr lehrreiche, da ich in den drei Semestern, in denen ich sie innehatte, mich mit Bunsens vortrefflichen Vorlesungsversuchen so vertraut machte, daß ich später als Professor dieselben mit größter Sicherheit ausführen konnte, ohne daß in der Vorlesung mir ein Assistent behilflich zu sein brauchte."⁵⁾

Dieses Zitat ist eine Art Schlüssel zum Verständnis von Graebes weiterem Werdegang. Gerade in jener Zeit entdeckte er nämlich eine gewisse pädagogische Ader in sich, er machte die Erfahrung, daß es durchaus befriedigend sein kann, andere zu unterrichten. So gab er nicht nur einigen Praktikanten Nachhilfestunden in Chemie, sondern unterwies auch einen ehemaligen Offizier in diesem Fache, was zudem noch den angenehmen Nebeneffekt hatte, eine hübsche zusätzliche Einnahmequelle zu sein:

"Einem ehemaligen österreichischen Offizier, Baron von Koroly, gebe ich Privatissimum in Chemie. Eine recht gute Übung für mich. Was ich für die Stunden nehmen soll, weiß ich nicht recht. Dr. Winkler nahm einen Thaler, ich kann mich aber nicht so hoch schätzen & werde entweder Fl 1 oder für 16 Stunden Fl 20 nehmen. Augenblicklich gebe ich drei Stunden wöchentlich. Es macht doch Vergnügen das, was man weiß, verwerthen zu können."⁶⁾

Es ist interessant zu sehen, wie Bunsen in zweierlei Hinsicht zum Vorbild für Graebe wurde. Da ist einmal der Unterrichtsstil zu nennen, der ihm so sehr imponierte, daß er das in Heidelberg Erlebte später auch seinen Studenten weiterzugeben versuchte. So berichtet der Graebe-Schüler Herman Decker (1869-1939) über die Vorlesungen seines Lehrers:

"Die stets vollbesetzte Experimentalvorlesung entwickelte sich, logisch auf den wohlgedachten Versuchen aufgebaut, mit dramatischer Wucht, die Zuhörer in Atem haltend. Explosionsversuche und auf die Geruchsorgane wirkende Experimente bildeten den wirksamen Abschluß. Dadurch, daß der Vortragende die Versuche eigenhändig leitete, blieben die Zuhörer mit ungeteilter Aufmerksamkeit am Vortrag gefesselt. Ein Experimentiertisch, wo an jedem Ende zwei Assistenten eine möglichst große Zahl von Versuchen in Gang halten, die Wand von fertigen Tafel bedeckt ist und der Vortragende sein Konzept abliest, hinterläßt besonders bei dem Anfänger einen verworrenen Eindruck, von dem nur Bruchstücke im Gedächtnis bleiben. Graebe erzählte oft, daß er sich das ideal einfache, klassische Kolleg von Bunsen, erst nachdem er es zum dritten Male als Vorlesungsassistent gehört hatte, vollkommen zu eigen machen konnte."

Und noch in einem zweiten Punkt wurde ihm Bunsen zum - freilich nicht annähernd erreichten - Leitstern: Ein wenig unbeholfen versuchte Graebe später gelegentlich, Bunsens Genie und Talent im Entwickeln ungemein praktischer und zugleich ganz simpler Laborgeräte zu imitieren, die das tägliche Leben eines Experimentalchemikers erleichtern sollten. Doch mit seinem Vorschlag einer angeblich zuverlässigeren Methode der Schmelzpunktsbestimmung, seinen Konstruktionen eines Schwefelwasserstoff- und Chlorentwicklungsapparates⁸⁾ (Abb. 13-16), konnte er Bunsen, dem Erfinder des Bunsenbrenners, der Bunsenbatterie, der Wasserstrahlpumpe, des Fettfleckphotometers, verschiedener Kalorimeter usw., wohl kaum das Wasser reichen. Graebe selbst war allerdings sehr stolz auf seine Elaborate, die im Übrigen schon zu seinen Lebzeiten wieder aus den Praktikumsanleitungen verschwanden⁹⁾:

"Gerade die Beschäftigung mit dem Schwefelwasserstoff hatte mich auch dazu geführt in meinem Laboratorium, das, soweit ich weiß, vorher nicht benutzte Verfahren [anzuwenden], Schwefelwasserstoffgas nur in verschlossene Gefäße einzuleiten. Dadurch war die Unannehmlichkeit des Arbeitens mit diesem Gase fast ganz beseitigt. Hoherfreut waren darüber auch die Labordienere, da die Apparate zum Entwickeln sehr viel weniger oft gefüllt werden mußten."

Über eigene chemische Arbeiten sagen Graebes Briefe aus dieser zweiten Heidelberger Periode allerdings abermals kaum etwas aus, und da auch keine von ihm (mit)verfaßten Publikationen aus den Jahren 1862-1864 vorliegen, ist fast zu vermuten, daß ihm neben den täglichen Assistentenpflichten allenfalls Zeit zu kleinen Handlangerdiensten für Bunsen blieb. Bestrebt, seine naturwissenschaftlichen Grundkenntnisse zu vertiefen, vermochte er den Besuch einer von Gustav Kirchhoff (1824-1887) gehaltenen Vorlesung über theoretische Physik, einer von Hermann Helmholtz (1821-1894) vorgetragenen über allgemeine Resultate der Naturwissenschaften und schließlich eines von Carl Fuchs (1837-1886) angebotenen Kolleges über Geologie aber trotzdem noch unterzubringen. Es sind lediglich ein paar, eher beiläufig geäußerte Bemerkungen, die wir im Zusammenhang mit der Frage nach seinen eigenen chemischen Arbeiten auswerten können. Eine davon ist besonders wichtig, denn sie läßt darauf schließen, daß Graebe

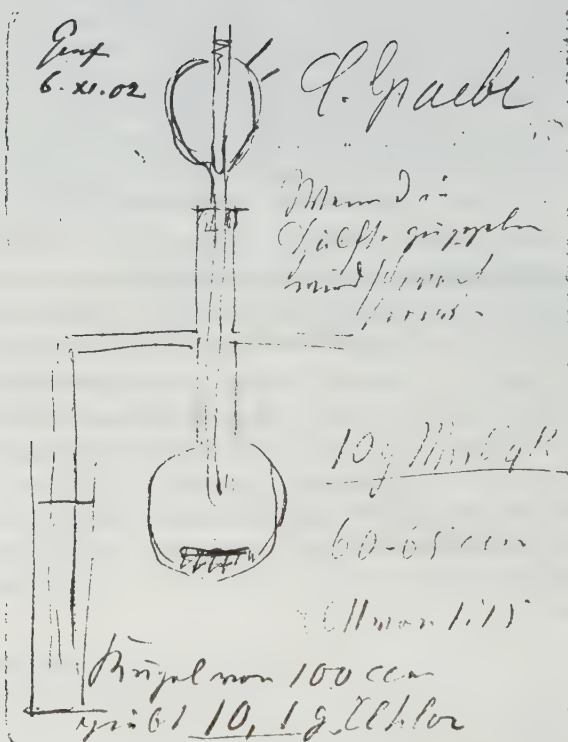


Abb. 13: Diese von Graebe im November 1902 angefertigte Skizze erklärt das Prinzip seines Chlorentwicklungsapparates, der sich besonders zur Darstellung kleiner, definierter Chlormengen eignen sollte: Hierzu mußte man aus einem Tropftrichter konzentrierte Salzsäure (HCl) in einen Rundkolben tropfen lassen, in dem sich als Oxidationsmittel Kaliumpermanganatkristalle (KMnO₄) befanden. Auf der rechten Seite des Kolbenhalses ist das zum jeweiligen Reaktionsgefäß führende Gasableitungsrohr zu sehen, links eine Sicherheitsröhre, die das Entstehen eines Überdruckes verhindern sollte.
(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Mappe 2025-2070)



Abb. 14: Graebe im Hörsaal seines Genfer Institutes. Vor ihm auf dem Labortisch ist "sein" Chlorentwicklungsapparat aufgebaut (vgl. Abb. 13). Unter dem Rundkolben ist auf diesem Photo noch ein Gasbrenner zu erkennen, mit dessen Hilfe gegen Ende der Reaktion ein wenig erhitzt werden mußte.
(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnummer 4278)

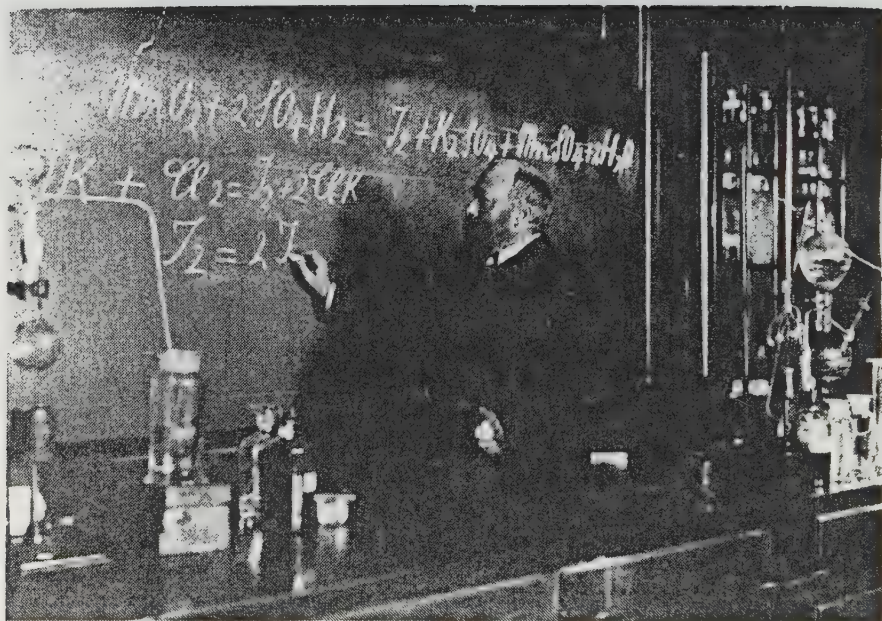


Abb. 15: Ganz offensichtlich hat dieses Photo, das Graebe im Hörsaal seines Genfer Institutes zeigt, dem Basler Medailleur Hans Frei (1868–1947) als Vorlage gedient, als er 1903 den Auftrag erhielt, eine Gedenk-Plakette für Graebes 25-jähriges Dienstjubiläum zu gestalten (vgl. Abb. 16). Links auf dem Labortisch ist abermals Graebes Chlorentwicklungsapparat zu erkennen.
(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnummer 4279)



Abb. 16a: Graebes 25-jähriges Dienstjubiläum als Professor für organische, anorganische und technische Chemie an der Universität Genf gab im Jahre 1903 den Anlaß zur Prägung dieser Gedenk-Plakette. Es ist unverkennbar, daß sich der gestaltende Künstler bei der Konzeption der oben abgebildeten Plakettenrückseite bis in Details von der nebenstehenden Photographie anregen ließ (vgl. Abb. 15).

(Original: Gedenkmünzen-Sammlung Deutsches Museum München, Nr. 380)



Abb. 16b: Auf der Vorderseite der erwähnten Plakette wurde, wie es der Tradition entsprach, Graebes Porträt dargestellt. Er ist im Profil zu sehen und mit einem locker sitzenden Jackett bekleidet. Über seinem schon schütterten Haar steht in wohlproportionierten Lettern sein Namenszug. Unterhalb des Brustbildes läßt die Widmung erkennen, daß ihm die Plakette am 20.9.1903 in Kassel, anlässlich der dort abgehaltenen 75. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, überreicht wurde.

(Original: Gedenkmünzen-Sammlung Deutsches Museum München, Nr. 380)

- worauf noch zurückzukommen sein wird - schon damals Kontakte zu den erst 1863 gegründeten Farbwerken in Hoechst hatte. Jedenfalls könnte der in einem Brief an die Eltern zu findende Satz:

"Seydt so freundlich Carl zu sagen, ich hätte in einem der Muster Arsen gefunden, weshalb ich vermuthete, daß auch die anderen solches enthalten, da die Farbe ganz dieselbe ist."¹¹⁾,

dahingehend interpretiert werden, daß Graebe im Auftrage seines bei den Farbwerken angestellten Freundes Carl Diehl Proben des Triphenylmethanfarbatoffes Fuchsin, der damals noch nach dem Arsensäureverfahren hergestellt wurde, analytisch auf ihren Arsengehalt zu untersuchen hatte. Offenbar beschäftigte er sich zeitweise auch mit Analysen von Schießpulvern, um die der eigene Vater ihn gebeten hatte: Es ist anzunehmen, daß die Frage nach den Qualitätsunterschieden zwischen Pulvern, die einmal Kaliumchlorat ($KClO_3$), das andere Mal Salpeter (KNO_3) als Bestandteil enthielten, für den alten Konsul im Hinblick auf zu tätige Vorratskäufe, die Verwendung im amerikanischen Sezessionskrieg (1861-1865) finden sollten, sehr wichtig war. Graebe klärte den Vater wie folgt über die Chemie des Schießpulvers auf:

"In meinem letzten Briefe hatte ich vergessen Dir, lieber Vater, auf Deine Frage über das chloresaurer Kali zu antworten. Unser gewöhnlich [es] Pulver besteht aus Salpeter [u] Kohle und Schwefel. Durch die Entzündung vermittelst Schlag oder Erhitzen, zersetzen sich diese Bestandteile in der Art, daß eine große Menge Gase entstehen (Stickstoff und Kohlensäure). Diese nehmen 300 bis 400 mal grösseren Raum ein als das Pulver inne hatte und schleudern deshalb, da die Gase auf diesen ursprünglich kleinen Raum zusammengepreßt einen Druck von 3000 [u] selbst 4000 Atmosphären ausüben, die Kugel mit großer Gewalt zum Laufe hinaus. Der Salpeter ist dadurch wirksam, daß er Sauerstoff abgibt, welcher mit der Kohle, Kohlensäure bildet. Dasselbe Rolle spielt das chloresaurer Kali [u] wenn es mit brennbaren Stoffen gemengt ist. Ueber die Güte eines Pulvers müssen Versuche entscheiden,¹²⁾ und bis jetzt hat man den Salpeter vorgezogen, welcher auch wohlfeiler ist."

Als einem Schüler Bunsens, der sich 1857 im Zusammenhang mit seinen gasanalytischen Arbeiten selber einmal mit dem Chemismus des Schießpulvers beschäftigt hatte, war es Graebe in der Tat ein leichtes, dem Vater zu den gewünschten Auskünften zu verhelfen:

"Lieber Vater [u] sei so freundlich an Consul Ricker mitzutheilen, daß ich Bunsen das Pulver gezeigt habe, [d]er mir, wie ich erwartete, sagte, daß über die Frage der Brauchbarkeit die Entscheidung allein dem Artilleristen zukommt und eine chemische Prüfung dabei keinen Nutzen dabei [sic!] bietet. Ich will sehen, ob ich vor Absendung des Briefes mir noch ein Preiscourrant verschaffen kann, um annähernd vergleichen zu können, ob es viel theurer wird als das gewöhnliche Pulver. Ich glaube, daß die Zusammensetzungen zu complicirt sind; auch hinterläßt das Pulver, wenigstens bei offenem Verbrennen einen sehr bedeutenden Rückstand, der mir von den Holzspähnen [sic!] oder dem Mehl herzurühren scheint. Versuche über andere Verhältnisse anzustellen sind nutzlos [u] wenn sie nicht gleich am Geschütz probirt werden. Nach meinem Urtheil wird Ricker am Besten thun [u] erst den Bescheid von den Regierungen abzuwarten, ehe

er sich in neue Kosten stürzt. ... Nach einem mir zu Gebote stehenden Preisverzeichnis ist das chlorsaure Kali 2 1/2 mal so theuer als Salpeter; ich glaube, daß das Pulver deshalb wenigstens zweimal so theuer als das gewöhnliche wird. Einen genauen Vergleich anzustellen bin ich aber nicht im Stande, da ich nicht weiß [?] wie der Preis der Materialien sich im Großen gestalten wird & was die Arbeitskraft ausmacht."¹³⁾

Schließlich erfährt man aus Graebes Briefen noch von einem tragischen Laborunfall, der allerdings keinen Blick auf Graebes eigene Forschertätigkeit wirft, sondern auf die seines Lehrers Bunsen, dem es bekanntlich gelungen war, 1861 mit Hilfe der Spektralanalyse das Caesium zu entdecken und 1862 das fünfte Alkalimetall, das Rubidium, zu isolieren:

"Vorigen Samstag war ich leider Zeuge eines sehr traurigen [Un]Falls im Laboratorium. Ich theile es Euch mit, doch wünsche ich, daß nicht weiter darüber gesprochen wird. Zu einem Holzhacker kam seine Frau mit drei Kindern in das Laboratorium. Der Diener glaubte, da die Kinder unter Aufsicht der Mutter standen, dieselben einlassen zu dürfen, was eigentlich nicht geschehen soll. Leider hatte ich es nicht gesehen, da ich es nicht geduldet hätte. Die Frau kletterte sich nicht um die Kinder, sondern ließ sie allein auf dem Hof spielen. Auf demselben stand eine Röhre von der Rubidiumdarstellung, welche wegen der Explosion'sgefahr dahingestellt war; das Kind muß sie in den Mund genommen haben, wodurch von der heftig, wie Kali, ätzenden Substanz demselben in den Mund gekommen sein muß. Auf das Geschrei kam der Vater und dann ich dazu. Mein Erstes war aus den Kindern, welche dabei waren [?] den Verlauf herauszubringen, um zu erfahren, was das Kind in den Mund bekommen hatte. Ein Arzt wurde sogleich gerufen und das Kind in die Klinik gebracht. Es war aber Nichts mehr zu machen, den andern Morgen starb das Kind. Bunsen war von dem ganzen Vorfall schrecklich angegriffen, und es hat mich gefreut, wie bis in eine Menge Kleinigkeiten er sich erkundigte [?] ob er Nichts thun könne."¹⁴⁾

Unverkennbar spiegeln die uns aus dieser Zeit erhaltenen Briefe Graebes sein zunehmendes Selbstbewußtsein wider: Deutlich ist herauszuhören, daß der gesellschaftliche Verkehr in Heidelbergs "haute volée", den Akademikerkreisen, ihm schmeichelte, ihm das Gefühl verlieh, dazuzugehören, wichtig zu sein. Ausführlich berichtete er den Eltern von Einladungen und Bällen bei so angesehenen Professorenfamilien wie den Häussers, Blums, Vangerows, Bluntschlis und anderen mehr.

Was nun allerdings anstand, war eine Entscheidung über den weiteren beruflichen Werdegang, denn auf Dauer Bunsens Vorlesungsassistent zu bleiben, entsprach nicht seinen Zielvorstellungen. Es gibt in den Briefen immer wieder Hinweise darauf, daß der Wunsch, eine Stelle in der Industrie zu finden, nach wie vor bestimmend für Graebe war. Selbst das Angebot einer Assistentenstelle am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich¹⁵⁾ sah er keineswegs als Chance zu einer möglichen Hochschulkarriere, die er damals offensichtlich noch gar nicht in Erwägung zog, sondern nur als sich anbietende Übergangslösung auf dem Weg in die Technik:

"Gestern bekam ich einen Brief von einem Bekannten aus der Schweiz, der mich frug, ob ich die erste Assistenten Stelle [sic!] bei Professor Bolley in Zürich annehmen würde. Ich habe mir die Sache ordentlich überlegt & glaube, daß es für mich am Besten ist, wenn ich es thue. Bolley ist als Chemiker nicht sehr bedeutend, hat aber einen Ruf als Technolog und steht, so viel ich weiß, in regem Verkehr mit Fabriken. Ich glaube, daß diese Stelle ein sehr guter Übergang in das technische Leben ist."¹⁶⁾

Doch welche Berufsmöglichkeiten eröffneten sich damals eigentlich einem jungen Chemiker, denn als solcher, nicht als Maschinenbauer, fühlte sich Graebe inzwischen? Um eine derartige Frage zu beantworten, ist es unumgänglich, hier einen Abschnitt über den Entwicklungsstand der deutschen chemischen Industrie zu Beginn der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts einzuschreiben¹⁷⁾.

6. Überangebot an Chemikern und Gründertätigkeit der chemischen Industrie

Eine chemische Industrie hatte sich in Deutschland, wo der gesamte Prozeß der Industrialisierung im Vergleich zu England oder Frankreich mit deutlicher Verzögerung eintrat, ungefähr seit 1830 etabliert. Die noch kleinen Unternehmen, die nicht selten aus bereits bestehenden Apotheken hervorgingen, stellten anfangs im wesentlichen anorganische¹⁾ Produkte her, und zwar - bedingt durch den Aufschwung der Textilindustrie²⁾ - vor allem Textilhilfsstoffe wie Soda, Chlor und Schwefelsäure, ferner aber auch Farbmaterien, Düngemittel sowie Chemikalien für die Zündwarenindustrie, Glasfabrikation oder Seifensiederei, um nur einige Bereiche anzusprechen, in denen chemische Produkte zunehmend unentbehrlich wurden. Bis Mitte des 19. Jahrhunderts arbeiteten diese Fabriken noch weitgehend nach traditionellen Herstellungsverfahren, so daß auf die Einstellung akademisch geschulter Chemiker vielfach verzichtet werden konnte: Zur Aufrechterhaltung des Betriebes genügte neben etlichen Arbeitern im allgemeinen ein Werkmeister bzw. der Absolvent einer Industrieschule, eine Situation, die zeitweise zu einem regelrechten, paradoxerweise sogar durch staatliche Maßnahmen mitverursachten Chemiker-Überangebot führte: Die seit 1845 spürbare, durch Erschöpfung der Böden und Kartoffelkrankheit hervorgerufene Ernährungskrise und die Schockwirkung der Revolution 1848/49 hatten nämlich dazu geführt, daß verschiedene deutsche Bundesstaaten (z.B. Preußen, Baden) trotz Finanzkrise die chemische Wissenschaft und Ausbildung in einem bis dahin nicht gekannten Ausmaße förderten und vorantrieben. Allgemein hegte man die Hoffnung - und wurde darin von einer Autorität wie Liebig durchaus bestärkt -, daß ähnliche Katastrophen in Zukunft zu verhindern seien, wenn es gelänge, die Acker-

erträge durch Anwendung naturwissenschaftlicher Erkenntnisse zu steigern und auf diese Weise die Nahrungsgrundlage der Bevölkerung zu sichern³⁾. Die auf eine Aufwertung und Förderung der Chemie abzielenden staatlichen Maßnahmen zeigten tatsächlich ihre Wirkung, nicht zuletzt dank Liebig's Öffentlichkeitsarbeit, führten aber dazu, daß viele junge Männer ein Chemiestudium aufnahmen, ohne sich über den noch sehr beschränkten Arbeitsmarkt für an der Universität ausgebildete Chemiker im klaren zu sein. Auf diese schlechten Berufsaussichten anspielend, schrieb Graebe im Oktober 1862 an seinen Jugendfreund Wilhelm Flinsch:

"Ich werde diesen Winter wieder nach Heidelberg gehen und hoffe für nächstes Frühjahr eine Stelle in einer Fabrik als Chemiker zu bekommen. An meinen Bekannten sehe ich, wie es sehr schwer fällt, Stellen zu bekommen, ich werde mich daher jetzt schon danach umsehen. Solltest Du vielleicht zufällig von einer passenden Stelle hören, so würde es mir lieb sein, wenn Du es mir mittheilen würdest."⁴⁾

Das erste Anzeichen eines solchen Chemiker-Überdruckes hatte sich in der Auswanderung zahlreicher deutscher Chemiker in das industriell hochentwickelte England⁵⁾ bemerkbar gemacht, wo besonders die anorganisch-chemische Industrie genügend Arbeitsplätze bot. Das Gros dieser Auswanderer kehrte bis Ende der sechziger Jahre aber nach Deutschland zurück, ein Faktum, das nicht nur symptomatisch für die Stagnation der englischen Industrie⁶⁾ war, sondern zugleich auch ein Indiz für den steigenden Bedarf an Chemikern in Deutschland: Mit der Gründung der ersten deutschen Teerfarbenfabriken zu Beginn der sechziger Jahre war die Vorherrschaft der anorganischen Industrie gebrochen. Immer mehr Chemiker fanden jetzt ein Betätigungsfeld⁷⁾: Die in großer Zahl entstehenden Farbstofffabriken lieferten sich in Kürze einen derart harten Konkurrenzkampf, daß einer einzelnen Firma nur dann eine Überlebenschance blieb⁸⁾, wenn sie ständig Neuerungen und Verbesserungen auf den Markt brachte. Es wurde unabdingbare Notwendigkeit, den anfänglichen Empirismus in der Produktion zu überwinden und diese durch systematische Einbeziehung der neuesten Forschungsergebnisse auf eine wissenschaftliche Grundlage zu stellen, was nur durch den Einsatz gut ausgebildeter Fachkräfte gelingen konnte. Aus dem Bemühen der jungen Teerfarbenfabriken um größtmögliche Effektivität resultierte aber nicht nur die verstärkte Einstellung akademisch geschulter Chemiker, sondern auch der stete Versuch, Hochschullehrer als Berater für die Forschungsprogramme eines Unternehmens zu gewinnen, sowie die Etablierung einer von der Industrie finanzierten und getragenen Zweckforschung⁹⁾ - nicht zufällig entstanden betriebseigene Forschungslaboratorien¹⁰⁾, wie wir sie heute kennen, zuerst in der deutschen Farbstoffindustrie!

6.1. Der Aufstieg der Farbstoffindustrie in Deutschland

Grundvoraussetzung für die industrielle Herstellung künstlicher Farbstoffe auf Steinkohlenteerbasis, die 1856 mit der Zufallssynthese des Mauveins von England aus ihren Anfang nahm, war das Zusammentreffen zweier Faktoren: 1) Das Vorhandensein großer Mengen an Steinkohlenteer, der bei der Leuchtgasgewinnung unweigerlich als lästiges Nebenprodukt anfiel und durch die damals üblichen Verwendungszwecke (z.B. Kalfaltern von Schiffen, Dachpappenherstellung, Asphaltieren) auch nicht annähernd verbraucht werden konnte und 2) die seit den dreißiger Jahren des 19. Jahrhunderts zunehmende Erforschung der im Steinkohlenteer enthaltenen organischen Substanzen durch die wissenschaftliche Chemie, bei der so wichtige Teerinhaltssstoffe wie z.B. Naphthalin (1824), Phenol (1830), Anthracen (1833), Anilin und Chinolin (1834), Benzol (1845), Toluol (1849) und Pyridin (1854) erstmals isoliert werden konnten. Die Untersuchungen über die Destillationsprodukte des Teers hatten dabei von Anfang an zugleich auch grundsätzliche Bedeutung für die Auseinandersetzungen um die Konstitution organischer Verbindungen schlechthin und gaben der Entwicklung von Strukturtheorien maßgebliche Anstöße¹¹⁾. Sie waren also für die Theoriediskussion in der organischen Chemie nicht minder bedeutsam als für das Großwerden der Farbstoffindustrie.

Als der Hofmann-Schüler William Henry Perkin (1838–1907) im Jahre 1856 bei Versuchen, die ursprünglich auf eine Chininsynthese abzielten, toluidinhaltiges Anilin oxidierte und dabei einen violetten, später Mauvein genannten Farbstoff¹²⁾ bemerkte, bestand seine Leistung weder in der Beobachtung an sich, noch in der Darstellung dieser berühmt gewordenen Substanz: Die Fachliteratur war seit F.F. Runges (1795–1867) Untersuchungen über die Bestandteile des Steinkohlenteers nämlich nicht arm an deutlichen Hinweisen auf die farbstoffbildende Natur des Anilins, ja auch Perkins Lehrer, der Liebig-Schüler A.W. Hofmann, war auf seinem Spezialgebiet, der Chemie des Anilins, immer wieder Überraschenden Farbstoffbildungen begegnet, ohne allerdings deren Brauchbarkeit für Färbereizwecke zu prüfen. Die Leistung des damals 18-jährigen Perkin ist vielmehr darin zu sehen, daß er, nachdem Fachleute ihm die guten färberischen Qualitäten des Mauveins bestätigt hatten, sofort daran dachte, seine Entdeckung kommerziell zu nutzen¹³⁾: Noch im gleichen Jahr ließ er das Verfahren zur Herstellung des Mauveins patentieren – damit war zum erstenmal ein Patent auf einen Anilinfarbstoff vergeben worden – und schon im Juli 1857 begann er, unterstützt von Vater und Bruder und allen von seinem Lehrer Hofmann geäußerten Bedenken zum Trotz, in der Nähe Londons mit dem Bau der

ersten in der Geschichte bekannten Teerfarbenfabrik. Die Anfangsschwierigkeiten waren nicht unerheblich, mußte doch jeder Produktionsschritt mangels irgendwelcher Vorbilder, an denen man sich hätte orientieren können, auf dem Wege "trial and error" erst ermittelt werden. Die Probleme ließen sich aber relativ schnell lösen, so daß das Pionierunternehmen "Perkin & Sons" in Kürze mit ungeahnt hohen Gewinnspannen produzierte. Der Erfolg des Mauveins, dessen Preis anfangs in der Nähe des Platins gelegen haben soll, hatte die chemische Welt hellhörig gemacht, und als wenig später (1859) der Franzose Emanuel Verguin (1814-1864) in Lyon ebenso zufällig wie seinerzeit Perkin einen weiteren färberisch wertvollen Anilinfarbstoff, das rote Fuchsin, entdeckte, begann ein fieberhaftes Suchen nach immer neuen Teerfarben, die Fabrikanten, Patentinhabern und Erfindern in Kürze ein Vermögen einzubringen versprachen, da sie ganz offenbar Bedürfnissen genügten, die die zuvor jahrhundertlang benutzten Naturfarbstoffe nicht zu erfüllen vermochten¹⁴⁾: Die neuen Anilinfarben bestachen durch die Brillanz ihrer Farben, durch die Vielfalt ihrer Nuancen und fanden in der Modebranche, in der Papier-, Tapeten-, Pelz- und Lederfärberei und in der Tintenindustrie reißenden Absatz¹⁵⁾, und das, obwohl sie anfangs weder besonders leuchtend noch billig waren.

Zweifellos war das leuchtendrote Fuchsin¹⁶⁾, der zweite in großem Maßstab produzierte Teerfarbstoff, sogar ein noch größerer Erfolg als das Perkinsche Mauvein. Das große Geschäft machte zunächst nur die Seidenfärberei "Renard Frères & Franc" in Lyon, die sich das Verguinsche Fuchsinpatent und damit in Frankreich ein unantastbares Monopol auf diesen begehrten Farbstoff gesichert hatte: Das französische Patentgesetz schützte nämlich nicht nur die Herstellung des Fuchsins nach Verguins Zinnchlorid-Methode, sondern zugleich auch den chemischen Stoff Fuchsin als solchen, so daß niemand in Frankreich Fuchsin, auch nicht nach anderen Herstellungsverfahren, produzieren, verkaufen oder anwenden konnte, ohne mit "Renard Frères" in Konflikt zu geraten. Folglich war vor allem außerhalb Frankreichs ein starker Anreiz gegeben, sich auf die profitverheißende Fuchsinherstellung zu werfen. Der Weiterentwicklung der französischen Farbstoffindustrie war diese Patentsituation, in der es für andere einheimische Teerfarbenfabrikanten mithin sinnlos wurde, nach besseren Synthesewegen und rentableren Fabrikationsverfahren für Fuchsin zu suchen, in keinster Weise förderlich und nicht von ungefähr wurde der Fall des französischen Fuchsin-Patentes bei den bald einsetzenden Diskussionen um brauchbare nationale Patentgesetzgebungen immer als warnendes Beispiel angeführt, um die Nachteile eines absoluten Stoffschutzes zu demonstrieren.

Doch was der französischen Anilinfarbenindustrie, die sich wie die englische schon in den späten fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts etabliert hatte, eher zum Schaden gereichte¹⁷⁾, war für die deutschen und schweizerischen¹⁸⁾ Fabrikanten die große Chance. Die deutsche Teerfarbenindustrie, die beim Mauvein zu spät gekommen war, wurde mit der Herstellung von Fuchsin groß: Bezeichnenderweise wurden fast alle später bedeutenden Firmen der deutschen chemischen Großindustrie erst zwischen 1860 und 1867 gegründet¹⁹⁾, und zwar als Farbstofffabriken, die mit der Produktion von Fuchsin bzw. sich vom Fuchsin ableitender Triphenylmethanfarbstoffe in das rentable und ausbaufähige Geschäft einstiegen und sich anfangs dadurch über Wasser hielten, daß sie ausländische Patente und Verfahren rücksichtslos kopierten und nachahmten. Doch schon zu Beginn der siebziger Jahre hatte sich die deutsche Farbstoffindustrie, begünstigt durch die politisch-ökonomischen Gegebenheiten nach der Reichsgründung, in eine unbestrittene internationale Führungsposition vorgekämpft, die sie bis zum Beginn des Ersten Weltkrieges behaupten und sogar noch ausbauen konnte.

Die junge deutsche Teerfarbenindustrie war es, die nun auch Graebe einen Arbeitsplatz bot: Durch Vermittlung seines Freundes Carl Diehl wurde er im Frühjahr 1864 als zweiter Chemiker bei den Farbwerken von Meister Lucius & Co. in Höchst am Main²⁰⁾ angestellt. Die Hoechster Farbwerke machten von der oben angedeuteten Regel keine Ausnahme, denn auch sie waren zunächst als Fuchsinproduzenten auf den Markt getreten, wobei sie mit einer Belegschaft von einem Chemiker, einem kaufmännischen Angestellten und fünf Arbeitern²¹⁾ angefangen hatten und im ersten Betriebsjahr täglich etwa 10-14 Pfund des begehrten roten Farbstoffes herstellten²²⁾. Diese noch kleine Fuchsinproduktion wurde nun Graebe unterstellt²³⁾, der ja aller Wahrscheinlichkeit nach schon während seiner Assistentenzeit bei Bunsen mit den Hoechstern zusammengearbeitet und dabei einige Bekanntschaft mit den aktuellen Problemen des Fuchsinbetriebes gemacht hatte²⁴⁾.

7. Industriechemiker bei den Farbwerken von Meister Lucius & Co. in Hoechst am Main (Frühjahr 1864 – Herbst 1864)

Glücklicherweise wissen wir durch einen aus dem Jahre 1864 datierenden Graebe-Brief relativ gut über die Vertragsbedingungen Bescheid, zu denen er in Hoechst angestellt wurde: Er bezog ein Jahresgehalt von 600 Gulden und mußte sich zum Zwecke der Wahrung von Fabrikgeheimnissen dazu verpflichten, ein Jahr nach seinem Ausscheiden aus dem Hoechster Werk in keine andere Anilinfarbenfabrik einzutreten. Dieser Brief ist als historische Quelle um so wichtiger, als Graebes Arbeitsvertrag – das ergaben Recherchen im Werksarchiv der Hoechst AG – nicht mehr erhalten ist, wie aus der Frühzeit der Fabrik überhaupt verhältnismäßig wenig Dokumente auf uns gekommen sind:

"Augenblicklich sitze ich aber hier in Höchst als Chemiker in der Anilinfarben-Fabrik von Meister Lucius & Cie. und bin eifrig beschäftigt, die Damenwelt mit brillanten Farben zu versehen. Ich bin deshalb auch immer erfreut, wenn mir eine Dame in rothem oder blauem Anzug begegnet. Höchst ist ein höchst langweiliges Nest, glücklicherweise kann man rasch nach Frankfurt kommen, wohin ich auch Sonntags und bisweilen Abends fahre. Trotzdem habe ich noch etwas Heimweh nach Heidelberg, besonders Abends, wo ich etwas einsam bin. Ich bin sehr plötzlich und unerwartet hierher gekommen, auf eine Antwort von Zürich habe ich sehr lange warten müssen, so daß ich es vorzog, die mir hier angebotene Stelle anzunehmen; wahrscheinlich hätte ich doch in Zürich die Assistentenstelle nicht erhalten. Ob ich lang oder kurz mich hier herumtreiben werde, weiß ich nicht. Ich bin auf keine bestimmte Zeit gebunden, sondern habe nur ein Vierteljahr vor Weggang zu kündigen. Ein Jahr nach meinem Austritt darf ich in kein ähnliches Geschäft eintreten, was eine gerechtfertigte Bedingung ist, daß ich ja fremd in dem Fabrikationszweig war. Mein Gehalt ist vorläufig gering, fl. 600."¹⁾

Am Beispiel der frühen Fuchsin-Produktion lassen sich viele Aspekte, die für die Wirtschafts- und Sozialgeschichte des 19. Jahrhunderts von Interesse sind, mustergültig aufzeigen: Fälle von industrieller Umweltverschmutzung²⁾, die besonders dort auftraten, wo Fuchsin mit Hilfe des Arsensäureverfahrens³⁾ hergestellt wurde – nach diesem umweltbelastenden Verfahren produzierten bis 1872 übrigens auch die Farbwerke in Hoechst! –, die Frage nach der Art der Arbeitsbedingungen in den damals aus dem Boden schießenden "Waschküchenbetrieben", nach der Wirksamkeit arbeitsmedizinischer Maßnahmen⁴⁾ und vieles andere mehr. Unter chemiehistorischem Aspekt stellt das mit dem Fuchsin betretene Gebiet der Chemie der Di- und Triarylmethanfarbstoffe ein Paradebeispiel dar, an dem exemplarisch aufgezeigt werden kann, wie und wann die zunehmende Ausrichtung der Hochschulforschung auf Problemstellungen, der industriellen Praxis erste Erfolge und Wirkungen zu zeigen begann und dazu beitrug, die anfängliche "Probier- und Nachahmphase" durch gezielte "Suchforschung" abzulösen⁵⁾. Von all den vielen Facetten, die die Geschichte des Fuchsins bietet, verdient der letzte Punkt besonders hervorgehoben zu werden, zumal Graebe in den Jahren

1873–1878 zusammen mit Heinrich Caro (1834–1910) einige Beiträge zur Aufklärung der Konstitutionsformel des Rosanilins (so wurde das Fuchsin synonym genannt) lieferte, die historisch interessant sind, obwohl die beiden Chemiker darin teilweise falsche Formelvorstellungen entwickelten⁶⁾.

Einer derjenigen, die sich seit 1862 ganz besonders um die Strukturaufklärung des Fuchsin verdient gemacht hatten – den endgültigen Konstitutionsbe-
weis lieferten 1876 die Baeyer-Schüler Emil (1852–1919) und Otto Fischer (1852–1932)⁷⁾ –, war Perkins Lehrer A.W. Hofmann⁸⁾. Ihm gelang unter anderem der Nachweis, daß man mit dem in der industriellen Praxis benutzten "Anilinöl für Rot" unwissentlich immer von verunreinigtem Anilin ausgegangen war, in dem zufällig auch die für die Fuchsin Darstellung notwendigen Toluidine in einem geeigneten Verhältnis enthalten waren. Diese Tatsache hatte, bevor sie durch-
schaut wurde, immer wieder zu Fehlschlüssen und schwer interpretierbaren Ver-
suchsergebnissen geführt, zumal das aus solchermaßen verunreinigten Edukten
hergestellte Handels-Fuchsin ein buntes Gemisch von verschiedenen Isomeren und
Homologen war. Auf seine früheren Arbeiten über die Substitution aromatischer
Amine zurückgreifend, versuchte Hofmann, auch das Rosanilin zu substituieren
und tatsächlich konnten in der Folgezeit durch Alkylierungs- und Arylierungs-
reaktionen⁹⁾ eine Vielzahl neuer, binnen kurzem auch gewerblich produzierter
Fuchsin Derivate zugänglich gemacht werden, die die Farbskala der Anilinfarb-
stoffe um viele neue Nuancen erweiterten.

Graebes Aufgabe in Hoechst bestand nun vor allem darin, solche alkylierten
Fuchsin Derivate, mit denen verschiedene Blau- und Grüntöne zugänglich wurden,
in die Produktion einzuführen¹⁰⁾. Über seine Arbeiten an der Darstellung des
Anilinblaus¹¹⁾, eines triphenylierten Rosanilins, heißt es im Tagebuch von Eu-
gen Lucius (1834–1903), dem Mitbegründer der Farbwerke in Hoechst:

"Die ersten Versuche über die Darstellung dieser Farben machte Brüning, dann
setzte Carl Graebe die Untersuchung fort und erzielte in der Fabrication gute
Resultate, besonders bezüglich der Ausbeute und der reinen Nuance durch Zusatz
von Magnesia usta zum Ansatz. Nach Graebes Abgang beschäftigte [n] sich Diehl &
ich mit dieser Fabrication und wog dadurch die Tendenz vor, immer blauere
Nuancen zu erzielen."¹²⁾

Da Graebes Augen aber durch das Arbeiten in den von Anilin- und Alkylhaloge-
niddämpfen geschwängerten Fabrikräumen ständig gereizt und entzündet waren¹³⁾
– der Umgang mit dem leicht flüchtigen und giftigen Methylierungsmittel Me-
thyliodid¹⁴⁾ und die Dämpfe, die bei der Rückgewinnung des Iods entstanden,
waren nicht minder schädigend –, mußte er schon im Herbst 1864 aus Gesund-

heitsgründen wieder aus den Farbwerken von Meister Lucius & Co. ausscheiden.

Das Ziel, selber einmal Fabrikant zu werden, hatte Graebe während seiner Tätigkeit in Hoechst aber keineswegs aus den Augen verloren. Von dem Ausbildungsprogramm, das er sich selber vorgegeben hatte, war der größte Teil absolviert: Er hatte sich durch das Studium des Maschinenbaus Kenntnisse in Mechanik, Physik und Konstruktionslehre angeeignet, während des sich daran anschließenden Chemiestudiums ferner Geschick in der Ausführung chemischer Analysen und ein wenig theoretisches Rüstzeug erworben, ja, er konnte sogar schon auf einige praktische Erfahrungen aus dem Alltagsbetrieb eines aufstrebenden Fabrikunternehmens zurückblicken. Jetzt galt es zu guter Letzt noch, etwas vom Handwerkszeug eines Kaufmannes mitzubekommen. Vorübergehend nahm er also eine Stelle in der großen Papierfabrik Flinsch an, die in Frankfurt, Leipzig und Freiburg/Br. Tochterunternehmen hatte und dem Vater seines Freundes Wilhelm gehörte. In einem Brief an Wilhelm Flinsch heißt es:

"Aus Eurem Kontor, auf Deinem alten Platze sitzend, schicke ich Dir meinen herzlichen Glückwunsch zum neuen Jahre und hoffe, daß Dir die seltene Gelegenheit in der neuen Welt anzutreten auch eine vergnügte und fröhliche sein werde. Unerwartet, wie ich überhaupt das vergangene Jahr gestaltet, wie mein Umzug von Heidelberg nach Höchst war, ist auch meine jetzige Thätigkeit mir Überraschend gekommen. Heinrich hat Dir wohl mitgeteilt, daß die Dünste der Fabrik, denen der häufige Zug vielleicht als würdiger Genosse diene, mich mit einem recht überflüssigen Kopf- und Augenweh versahen. Ich entschloß mich daher rasch meine Stelle aufzugeben, so unangenehm mir auch das plötzliche Herausreißen aus der für mich noch so neuen technischen Laufbahn war. Müßig gehen mag und kann ich nicht und da ich einsehen lernte, wie nützlich etwas kaufmännisches Wissen dem Fabrikanten ist, ergriff ich die Gelegenheit, die Heinrich freundlich war mir anzubieten, und bin jetzt Volontair im Hause Ferd. Flinsch. Vor einem Jahr Volontair mit dem Gewehr bin ich es jetzt mit der Feder."¹⁵⁾

Bemerkenswert an diesem Zitat ist die Zielstrebigkeit, mit der Graebe sich auf die angestrebte Fabrikantentätigkeit vorbereitete. Wohl wissend, daß er mit den oberflächlichen Kenntnissen, die ihm die Ausbildung an der Höheren Gewerbeschule und ein früherer Kurzbesuch¹⁶⁾ in der Papierfabrik Flinsch vermittelt hatten, niemals die Gründung einer eigenen Firma riskieren konnte, bemühte er sich, auch auf kaufmännischem Gebiet Erfahrungen und Wissen in der Praxis zu sammeln.

Nur kurz nahm Graebe Einblick in den Geschäftsbetrieb der Papierfabrik: Schon im Frühjahr 1865 brach er zu einer dreimonatigen Italienreise auf, die seine durch die Fabrikluft angegriffene Gesundheit wiederherstellen sollte. Auf dieser Reise offenbarte sich Graebes Interesse an geologischen und mineralogischen Fragen und er zeigte sich als typischer Bunsen-Schüler¹⁷⁾, als er die bei einer Ätna-Besteigung gesammelten Gesteinsproben nicht nur als Ferienmit-

bringsel betrachtete, sondern sie, nach Heidelberg zurückgekehrt, noch im gleichen Jahr zusammen mit Carl Fuchs, dem dortigen Extraordinarius für Geologie, untersuchte¹⁸⁾.

Graebe hatte also schon nach einem halben Jahr einen Schlußstrich unter seine Tätigkeit als Industriechemiker gesetzt und zwar, wie sich zeigen sollte, für immer. Weder er selbst noch seine Freunde schienen diesem kurzen Intermezzo in der chemischen Industrie besondere Bedeutung beigemessen zu haben, wie sich anlässlich der Frage zeigte, ob man auf der 1903 geprägten "Graebe-Plakette"¹⁹⁾ neben den übrigen Stätten, an denen Graebe wirkte, auch "Hoechst" als eigene Lebensstation namentlich aufführen sollte:

"Auf der Inschriften-Tafel würde ich nur die Stätten erwähnen, an denen Graebe gelernt und gelehrt hat. "Hoechst" war eine wenig bemerkenswerte Epoche seines Lebens. Fragen Sie ihn selbst darum!"²⁰⁾,

argumentierte Caro, worauf man es unterließ, auf der Plakette an Graebes Zeit in Hoechst zu erinnern (Abb. 16a). Doch auch wenn die Station "Hoechst" in Graebes Lebenslauf nach dem Urteil der Zeitgenossen für kaum erwähnenswert gehalten wurde, so darf man doch nicht übersehen, daß gerade dieses, von Graebe nun praktizierte Hinüberwechseln von der Industrie zurück an die Hochschule symptomatisch war für einen Großteil jener deutschen Chemiker, die auch als Universitätsprofessoren die Bindungen zur Praxis nicht abreißen ließen²¹⁾.

8. Studium der organischen Chemie bei Emil Erlenmeyer in Heidelberg (Frühjahr 1865 – Herbst 1865)

Graebe hielt sich im Sommer 1865 also nochmals in Heidelberg auf, arbeitete dieses Mal aber nicht bei Bunsen, sondern bei Emil Erlenmeyer, der in der Stadt ein eigenes Laboratorium für chemisch-technische Untersuchungen besaß und diesem 1857, nach seiner Habilitation, ein besonders von russischen Chemikern gern frequentiertes Unterrichtslabor angegliedert hatte¹⁾. Dieses ungewöhnlich große Privatlaboratorium war zur eigentlichen Pflegestätte der organischen Chemie in Heidelberg geworden, besonders seit Kekulé nicht mehr in der Stadt lehrte.

In Erlenmeyer, den die herkömmliche Chemiegeschichtsschreibung zu Unrecht ein wenig vergessen hat²⁾, begegnete Graebe einem Lehrer, der wegen seiner praktischen und theoretischen Arbeiten zu den bedeutendsten Chemikern des letzten Jahrhunderts zu zählen ist. An seinem Lebenslauf läßt sich – das sei nebenbei

erwähnt – die für die Gründerjahre charakteristische Verquickung zwischen wissenschaftlicher Chemie und chemischer Industrie mustergültig aufzeigen³⁾: Der von Hause aus keineswegs Begüterte hatte schon während seiner Assistentenzeit bei Fresenius (1818–1897) die ersten Kontakte zu verschiedenen Firmen der chemischen Industrie geknüpft, Beziehungen, die er in Heidelberg weiterpflegte und ausbaute: Er war nicht nur als Berater diverser Fabriken tätig, sondern auch selber Teilhaber eines kleinen chemischen Unternehmens⁴⁾. Das ist ein Teilaspekt, den es bei der Würdigung Erlenmeyers hervorzuheben gilt. Was aber im Hinblick auf Graebes Aufenthalt in seinem Labor vielleicht noch wichtiger scheint, ist die Tatsache, daß Erlenmeyer neben Archibald Scott Couper (1831–1892), Alexander Michailowitsch Butlerow (1828–1886) und Kekulé einer der wenigen Theoretiker war, die maßgeblichen Anteil am Ausbau der Strukturchemie hatten⁵⁾. Zu einer Zeit, als die Typentheorie und die "typische" Formelschreibweise das Denken und Arbeiten der Chemiker noch allgemein beherrschte, war er einer der Ersten, die die Bedeutung der aufkommenden Strukturchemie erkannten. Er verstand es, die oft noch unklaren Aussagen Einzelner zu koordinieren und so zu einer Präzisierung des neuen Konzeptes beizutragen. In seinen Schriften setzte er sich unablässig und kompromißlos für die Strukturtheorie ein, wobei er sich viele Feinde schuf. Es liegt auf der Hand, daß die von Erlenmeyer vertretenen Anschauungen denen Kolbes in vielem diametral entgegenstanden, Grund genug, den modernen Ansatz der Strukturchemie, mit welchem der aus der Kolbe-Schule hervorgegangene Graebe nun bekannt wurde, mit einigen Worten darzulegen.

8.1. Erlenmeyer als Vorkämpfer für die Strukturchemie

Obwohl die Typentheorie gegen Ende der fünfziger Jahre von fast allen namhaften Chemikern angenommen worden war – eine prominente Ausnahme machte dabei Kolbe, – ließ sich doch nicht mehr übersehen, daß die Gerhardschen Typenformeln oftmals zu starr, zu schablonenhaft, zu wenig eindeutig waren, um die Reaktionsmöglichkeiten einer Verbindung allgemein und leicht durchschaubar ausdrücken zu können⁶⁾. Man sah sich zu einigen "Erweiterungen" der klassischen Theorie gezwungen, wodurch diese aber mehr und mehr ihren ursprünglichen Charakter verlor. Für die Entwicklung hin zur Strukturchemie war es weniger von Bedeutung, daß man neben die vier kohlenstofffreien Grundtypen Gerhards noch einen fünften, den "Methantyp", setzte⁷⁾. Wichtiger war vielmehr das Konzept der "gemischten" ("kondensierten") Typen⁸⁾: Es war nämlich klar geworden,

daß manche Verbindungen sich nur dann in Gerhardts Schema einordnen ließen, wenn man sie nicht auf **einen** seiner vier Grundtypen zurückführte, sondern auf deren **mehrere**. Zweiwertige Alkohole oder Hydroxysäuren z.B. entsprachen nicht dem einfachen, sondern dem doppelten Wassertypus. Andere Substanzen, die mehrere funktionelle Gruppen mit unterschiedlichen Heteroatomen enthielten, mußten auf mehrere verschiedene Typen zugleich bezogen werden, z.B. Aminosäuren, die nur als gemischter Wasser-Ammoniak-Typ zu formulieren waren. Die Vorstellung solcher "gemischter" Typen war vor allem deswegen so wichtig, weil darin das Bestreben zum Ausdruck kam, die Molekel weiter aufzugliedern als dies Gerhardt getan hatte: Es stellte sich zunehmend als unbefriedigend heraus, bloße Analogien im Bau von Molekülen zu konstatieren, indem man **einigen** "typischen" Atomen einen "Radikal" genannten Rest von gänzlich undifferenziert formulierten Atomgruppen gegenüberstellte. Um die Frage zu beantworten, warum eigentlich bestimmte Molekeln so und nicht anders existieren, war es nötig, ihren inneren Bau bis zu den gegenseitigen Beziehungen **aller** sie konstituierenden Atome zu differenzieren. Ein entscheidender Anstoß auf diesem Wege kam paradoxerweise von seiten der modifizierten Radikaltheorie, die aus den neuen Wertigkeitsvorstellungen die Konsequenz gezogen hatte und davon ausging, daß es - analog zu der Existenz ein- und mehrwertiger Atome - auch **ein- und mehrwertige Radikale** geben müsse⁹⁾. Es lag auf der Hand, daß es nur dann sinnvoll war, von "gemischten" Typen zu sprechen, wenn ein **mehrwertiges** Radikal in der Molekel angenommen wurde, denn andernfalls wäre der Zusammenhalt des ganzen Moleküls völlig unerklärlich geblieben.

Einer derjenigen, die diese Gedanken konsequent weiterentwickelten, war nun Kekulé, zu dessen ersten Heidelberger Schülern nicht nur Adolf Baeyer, sondern eben auch Erlenmeyer zählte. Kekulé gelang es zu zeigen, **daß** und **wie** man ein Radikal bis hin zu den Elementen auflösen könne: Zu diesem Behufe leitete er aus einem einwertigen Radikal (z.B. $\text{CH}_3^{\cdot}$) schrittweise mehrwertige ab (z.B. $\text{CH}_2^{\cdot}$, $\text{CH}^{\cdot}$), bis schließlich der elementare Kohlenstoff als offensichtlich vierwertiges Radikal ($\text{C}^{\cdot}$) übrigblieb. Damit war er auf die für die Strukturchemie so fundamentale Erkenntnis der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs gestoßen¹⁰⁾, die allerdings nicht Kekulé allein zugeschrieben werden darf: gleichzeitig und unabhängig von ihm entdeckte Couper nämlich den gleichen Sachverhalt! Doch gebührt Kekulé das Verdienst, diesen Befund als erster in ein geschlossenes Gedankensystem eingebaut zu haben. Zu Hilfe kam ihm dabei, daß gerade zu jener Zeit bei den ausführlichen Diskussionen um den Begriff der "Sättigungskapazität" - erst Erlenmeyer prägte stattdessen den Begriff der "Wertigkeit" - herausgearbeitet worden war, daß sich die Valenzen innerhalb

einer Molekel gegenseitig absättigen müssen¹¹⁾. Übertragen auf den nun als vierwertig erkannten Kohlenstoff hieß das nichts Anderes, als daß ein Kohlenwasserstoff mit mehr als einem Kohlenstoff nur dann vorstellbar war, wenn man von der Annahme ausging, daß in ihm die Kohlenstoffatome untereinander verbunden seien. So zog die Auflösung der Radikale in die einzelnen Atome und das Postulat der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs den Gedanken der C-C-Verkettung zwangsläufig nach sich¹²⁾. Wenig später präziisierte Butlerow den zuvor weitgehend unbestimmten Begriff der chemischen Struktur¹³⁾, mit dem er die Art und Weise der gegenseitigen Bindungen in einem Molekül bezeichnet wissen wollte. Auf der Basis dieser Definition und des "Postulates der Atomverkettung" ließ sich das Anliegen der Strukturchemie nunmehr klar umreißen: Es ging um die Klärung der Frage, welche Atome - unter Berücksichtigung der jeweiligen Wertigkeiten - eigentlich mit welchen anderen Atomen verbunden seien. Unabdingbare Voraussetzung dafür war aber, daß die Begriffe "Atom", "Molekül" und "Äquivalent", die in den vierziger und fünfziger Jahren ständig miteinander verwechselt wurden, endlich exakt definiert und unterschieden werden konnten. Das aber geschah erst im Gefolge eines im Herbst 1860 in Karlsruhe abgehaltenen Chemikerkongresses, an dem im Übrigen auch Erlenmeyer teilnahm¹⁴⁾. Obwohl der Kongreß selbst ohne greifbares Ergebnis endete, wurde damals doch der endgültige Sieg der Atomgewichte über die Äquivalentgewichte vorbereitet, und zwar durch eine kleine, unter den Anwesenden verteilte Schrift des italienischen Chemikers Stanislao Cannizzaro (1826-1910). Darin wurde unter Bezug auf das fast fünfzig Jahre zuvor gefundene "Gesetz von Avogadro" (1811) dargelegt¹⁵⁾, daß man zur Bestimmung exakter Atom- und Molekulargewichte lediglich auf die nach Dumas' Methode leicht zu ermittelnden Dampfdichten zurückgreifen müsse. Während Erlenmeyer sich sofort von Cannizzaros Erkenntnissen überzeugt zeigte und fortan die bis heute gebräuchlichen Atomgewichte benutzte - im Gegensatz zu Kekulé ließ er sich auch durch das Auftreten einiger Dampfdichteanomalien nicht irritieren -, hielt Kolbe, der in Karlsruhe fehlte, noch bis 1870 an den alten Äquivalentgewichten fest¹⁶⁾. Aber nicht nur hinsichtlich der Bereitschaft, die modernen Atomgewichte zu akzeptieren, zeigte sich Erlenmeyer als Avantgardist. Er gehörte überhaupt zu den wenigen, die die Richtigkeit der strukturchemischen Betrachtungsweise und deren Bedeutung für das Verständnis der organischen Verbindungen von Anfang an erfaßten und sich engagiert für die Verbreitung der neuen Theorie einsetzten. Seiner Überzeugung verlieh er in zahlreichen Aufsätzen Ausdruck, die er in der von ihm herausgegebenen "Zeitschrift für Chemie" veröffentlichte. Für den endgültigen Durchbruch der neuen Ideen war auch sein berühmtes Lehrbuch sehr wichtig, das schon 1867 durchgän-

gig in der heute noch üblichen Formelschreibweise geschrieben war¹⁷⁾, d.h. mit einem Valenzstrich als Symbol für eine Bindung zwischen zwei Atomen. Damit zeigte sich Erlenmeyer sogar progressiver als sein Lehrer Kekulé, der den dritten Band seines Lehrbuches noch 1882(1) unter Verwendung von Typenformeln schrieb. Erlenmeyer sind viele Erkenntnisse zu verdanken, die für die Entwicklung der Strukturtheorie von fundamentaler Bedeutung waren: Aus den Grundprinzipien der Valenzlehre leitete er 1861 die Konstitution der Azogruppe ab, in der er die Verknüpfung zweier Stickstoffatome annahm. 1862 erkannte er die Mehrfachbindung zwischen C-Atomen als allgemeines Prinzip und verteidigte diese Ansicht konsequent gegenüber den verschiedenen Erklärungsversuchen anderer Chemiker, z.B. auch gegenüber Kekulé's "Lückentheorie"¹⁸⁾. Des weiteren gelang ihm die Konstitutionsaufklärung grundlegender organischer Verbindungen und die Formulierung der "Erlenmeyer-Regel", nach der zwei OH-Gruppen an einem C-Atom im allgemeinen nicht existenzfähig sind. 1864 sagte er von sich selber:

"Ich folge schon seit länger als zwei Jahren beim Unterricht in der organischen Chemie nicht mehr der üblichen typischen Betrachtungsweise"¹⁹⁾,

und drückte damit aus, daß in seinem Unterrichtslaboratorium schon seit 1862 eine Chemikergeneration ausgebildet wurde, die mit der modernen Denkweise der Strukturchemie bestens vertraut war.

8.2. Graebes Arbeiten in Erlenmeyers Labor

Über Graebes Arbeiten in Erlenmeyers Labor sind wir gut unterrichtet. Aus mehreren Briefzitatzen geht nämlich hervor, daß er nach seinem Ausscheiden aus den Farbwerken Hoechst "sein" Thema schon mitbrachte: Offenbar beschäftigte er sich im Interesse der Hoechster mit Versuchen, die eine Konstitutionsaufklärung des ersten **grünen** künstlichen Farbstoffes, des "Anilingrüns", zum Ziel hatten, wobei ihm seine Auftraggeber die benötigten Ausgangsmaterialien und Chemikalien gratis zur Verfügung stellten:

"Seit ich von Höchst die Farben erhalten, bin ich fleißig am Arbeiten und hoffe über die chemische Natur des Anilingrün's Aufschluß zu erhalten. Es kann dies auch technisch sehr wichtig sein, obwohl sich dies mit Bestimmtheit nicht voraussehen läßt."²⁰⁾

Vermutlich wird Erlenmeyer, an Knüpfung und Ausbau von Beziehungen zur chemischen Industrie selber stets interessiert, nicht ungern gesehen haben, daß sein neuer Mitarbeiter den Kontakt zu einer der jungen Farbstofffabriken auch in seinem Privatlabor weiterpflegte, erleichterte dies doch auch ihm, Erlen-

meyer, und möglicherweise dem einen oder anderen seiner Studenten, potentiell die Aufnahme von Verbindungen zu diesem aufstrebenden Unternehmen. Graebes Anilingsversuche führten aber zu keinem rechten Ergebnis, so daß er die Beschäftigung mit diesem Triphenylmethanfarbstoff schließlich aufgab²¹⁾, um sich einem neuen, von Erlenmeyer ausgegebenen Thema zu widmen: der Untersuchung der Methylsalicylsäure. Damit hatte er sich zum ersten Mal einer Experimentaluntersuchung über ein Benzolderivat zugewandt, einem Arbeitsgebiet, dem er während seiner ganzen späteren Chemiker-Laufbahn treu bleiben sollte. Graebes kleine Methylsalicylsäure-Untersuchung²²⁾ - Übrigens handelt es sich hierbei um die erste Arbeit chemischen Inhaltes, die er als Alleinautor publizierte - ist chemiehistorisch sicherlich in keinster Weise von epochemachender Bedeutung. Dennoch ist sie typisch für die zu Beginn der 1860er Jahre auf dem Gebiet der organischen Chemie durchgeführten Experimentalarbeiten: Wie bereits gesagt, waren die Bemühungen der Strukturchemiker dieser Zeit, zu deren Vorreitern zweifellos Erlenmeyer gehörte, auf die Aufklärung der Konstitution organischer Verbindungen ausgerichtet. Die Erforschung des seit den zwanziger Jahren des 19. Jahrhunderts bekannten, aber 1865 noch weitgehend ungeklärten Problems der Isomerie hing mit der Erforschung der chemischen Konstitution eng zusammen, ja, die Erklärung der bekannten und die Prognose neuer Isomeriefälle galt zu Recht als der beste Prüfstein für die Richtigkeit und Anwendbarkeit der strukturellen Betrachtungsweise. Die Zahl der in der Literatur beschriebenen Isomeriefälle hatte in den fünfziger und frühen sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts deutlich zugenommen. Darunter befanden sich aber auch einige "Scheinisomere", die häufig erst Jahre später als Falschmeldungen oder Doppelbeschreibungen entlarvt wurden²³⁾. Solche Irrtümer waren Folge gewisser experimenteller Schwierigkeiten bei der Reindarstellung einer Verbindung: Jedem Chemiker ist bekannt, daß schon Spuren von Verunreinigungen zu drastischen Schmelzpunktserniedrigungen führen, oft gekoppelt mit Änderungen der Kristallform, so daß zwei der signifikantesten Charakteristika, die damaligen Experimentatoren zur Kennzeichnung von Festkörpern zur Verfügung standen, nämlich Schmelzpunkt und Kristallform, mitunter in fataler Weise zu Trugschlüssen verleiten konnten. Folglich bestand der erste Schritt eines jeden Versuches, Klarheit in die verwirrende Vielfalt von "echten" und "falschen" Isomeren zu bringen, zunächst einmal darin, die bekannten Beispiele isomerer Verbindungen abzusichern, nach ihren Verwandtschaftsbeziehungen zu ordnen und in gewisse Gruppen einzuteilen. Diese "Ordnungsarbeit" war chemiehistorisch von eminenter Bedeutung: Bei dem "Sondern zwischen Spreu und Weizen" hatte sich z.B. ergeben, daß es von der Chlorbenzoesäure drei isomere Formen gibt. Das gleiche

traf, wie man feststellte, auch auf die Isomerieverhältnisse bei der Amino-benzoesäure und beim Dihydroxybenzol zu. Empirisch gewonnene Resultate wie diese führten so schon vor der Veröffentlichung der Kekulé'schen Benzoltheorie zu der von weiten Kreisen akzeptierten, aber erst später theoretisch untermauerten Vermutung, daß es bei disubstituierten Benzolderivaten **allgemein drei** isomere Reihen geben müsse.

Auch im Falle der Monocarbonsäure des Benzols, der Benzoessäure, gab es bezüglich der Frage nach der Anzahl der real existierenden Isomeren einige Verwirrung: Bis 1863 waren **drei** angebliche Isomere der Benzoessäure, nämlich die "eigentliche" Benzoessäure, eine "Parabenzoesäure" und schließlich eine "Salylsäure" im Gespräch! Während die "Parabenzoesäure" recht bald wieder aus den wissenschaftlichen Diskussionen verschwand, hielt sich die Vermutung, es könnte neben der eigentlichen Benzoessäure noch die isomere "Salylsäure" geben, in einigen Kreisen bis 1875. Eine solche Isomerie an einem monosubstituierten Benzolderivat war nach Kekulé im folgenden noch zu besprechender Benzoltheorie natürlich unmöglich. Es erstaunt wohl nicht, daß gerade Kolbe sich intensiv darum bemühte, die Existenz der "Salylsäure" zweifelsfrei nachzuweisen²⁴⁾: Wäre ihm das gelungen, so hätte er der ihm so verhaßten Kekulé'schen Theorie in der Tat einen ernsthaften Schlag versetzt. Für uns Heutige ist es eine Binsenweisheit, daß Kolbes Hoffnung nicht aufgehen konnte. Notgedrungen mußte er schließlich zugeben, daß seine vermeintliche "Salylsäure" nichts anderes war als eine geringfügig verunreinigte Benzoessäure.

Jedenfalls ist Graebes Untersuchung über die "Methoxysalylsäure" vor dem oben geschilderten chemiehistorischen Kontext zu sehen. Schon die Überschrift der Arbeit läßt erkennen, daß auch er damals noch mit dem diffusen Begriff "Salylsäure" hantierte! In seiner kleinen Publikation ging es im Prinzip um nichts anderes, als am Beispiel der Salicylsäure (o-Hydroxybenzoessäure) und ihrer Derivate einen Beitrag zu dem Vorhaben zu leisten, einen genetischen Zusammenhang innerhalb der seit 1863 vollständig bekannten Reihe der drei isomeren Monohydroxybenzoessäuren (d.h. Salicylsäure, m-Hydroxybenzoessäure, Anissäure) einerseits und ihren Methylethern bzw. -estern andererseits aufzuzeigen. Im Klartext hieß das, daß Graebe die o-Methoxybenzoessäure erstmals präparativ darstellte und zeigte, daß sie mit dem isomeren Salicylsäuremethylester nicht identisch ist. Daß Erlenmeyer in der Tat die hier skizzierten Interessen verfolgte, als er dieses Thema an Graebe vergab, geht aus einem seiner an Liebig adressierten Briefe hervor, in dem es heißt:

"Ausserdem habe ich Ihnen mitzutheilen, dass einer meiner Practicanten nachgewiesen hat, dass, was Kolbe schon längst annahm, das Gaultheriaöl salicylsaurer Methylether ist und nicht, wie Gerhardt, Cahours und Andere behaup-

tet haben, Methylsalicylsäure. Dr. Gräbe hat die wahre Methylsalicylsäure als eine bei 99° schmelzende, Eisenoxydsalze nicht färbende krystallisierte Substanz erhalten. Ich dachte mir, wie die Paraoxybenzoesäure in der Anissäure eine Methylsäure als entscheidende Säure besitzt, so müsste auch für die Salicylsäure eine solche entschiedene Säure existieren. Ein Versuch, den Cahours schon angestellt hatte, bei dem er aber glaubte nur Salicylsäure bekommen zu haben, ²⁶⁾ ergab die Methylsalicylsäure. Es bleibt jetzt noch übrig, die Methoxybenzoesäure darzustellen."

Die Chemie der Hydroxybenzoesäuren, seit 1860 ein besonderes Steckenpferd des Kolbeschen Laboratoriums ²⁷⁾, sollte Graebe auch in den Jahren 1866/67 noch weiter beschäftigen ²⁸⁾, obwohl er zu dieser Zeit schon längst in Berlin weilte.

9. Mitarbeiter von Adolf Baeyer in Berlin

(Herbst 1865 – Herbst 1869)

Graebe war im Oktober 1865 nach Berlin gegangen und damit zu einer Zeit, in der die wissenschaftliche und industrielle Chemie gerade in der expandierenden Spreemetropole am Beginn einer sehr fruchtbaren Entwicklung stand: Berlin besaß dank seiner zahlreichen Gaswerke, Manufakturen und Gewerbebetriebe sowie einiger sich ausweitender Apothekenlaboratorien nämlich schon seit Anfang des 19. Jahrhunderts so etwas wie eine chemische Industrie ¹⁾. Diese war in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts mit Erfolg im Begriffe, auch über Berlin hinaus Bedeutung zu erlangen, und zwar speziell auf dem Gebiet der Produktion von Grund- und Feinchemikalien. Berlin nahm seit den sechziger Jahren aber auch auf dem Gebiet der wissenschaftlichen Chemie eine herausragende Stelle ein ²⁾: Dort lehrte zum einen der nachmals so berühmte Adolf Baeyer, der seit Oktober 1860 eine Stelle als Dozent für organische Chemie am "Königlichen Gewerbe-Institut zu Berlin" bekleidete, einer Vorläuferanstalt der späteren Technischen Hochschule ³⁾. Wiewohl sich Graebe entschlossen hatte, bei Baeyer und damit bei einem weiteren Kekulé-Schüler zu arbeiten, muß der Blick zunächst noch auf eine zweite prominente Persönlichkeit aus der Berliner Chemikerszene geworfen werden: auf August Wilhelm Hofmann ⁴⁾, der insofern sehr prägend für das Klima in der preußischen Hauptstadt war, als er maßgeblich dazu beitrug, aus dem Nebeneinander von chemischer Wissenschaft und Industrie in Berlin ein Miteinander werden zu lassen: Hofmann hatte fast zwanzig Jahre lang am "Royal College of Chemistry" in London gewirkt, bevor er im Mai 1865 einem Ruf an die Berliner Universität gefolgt war. Mit ihm war nicht nur ein namhafter Lehrer und erfolgreicher Forscher nach Berlin gekommen, sondern vor

allem ein eifriger Wissenschaftsorganisator, der gewillt war, seine im hochindustrialisierten England gesammelten Erfahrungen auch an seinem neuen Wirkungsort einzubringen: Hofmann, der vor allem durch seine Anilinuntersuchungen zu internationalem Ansehen gekommen war, hatte in London sehr eng mit chemischen Industriellen zusammengearbeitet, namentlich mit seinem ehemaligen Schüler Edward Chambers Nicholson. Die Vorteile, die beiden Seiten – Wissenschaftlern und Industriellen – aus einem derartigen Bündnis erwachsen, waren ihm nur zu gut bekannt: Ihm selbst hatten seine Bemühungen um eine Koordinierung der Forschung nach Maßgabe der Anforderungen, die die chemische Industrie auf der einen und die Entwicklung der chemischen Wissenschaft auf der anderen Seite stellte, ständig wachsende Schülerzahlen, hohes gesellschaftliches Prestige und materiellen Gewinn eingetragen. Diese in England bereits erprobte und bewährte Zusammenarbeit war zu dem Zeitpunkt, zu dem Hofmann nach Berlin gekommen war, in Deutschland – wenn überhaupt – nur in Einzelfällen üblich. Mit zunehmender industrieller Entwicklung stellte sich aber auch hier ein Bedürfnis nach weitergehender Kooperation zwischen Industrie und Wissenschaft heraus. Dieses erkannt und die notwendigen Schritte unternommen zu haben, um den gewünschten Erfahrungsaustausch auch organisatorisch zu ermöglichen, war das Verdienst Hofmanns und seiner Mitarbeiter, insbesondere von Carl Alexander Martius (1838–1920) und Hermann Wichelhaus (1842–1927)⁵⁾. Sie ergriffen 1867 die Initiative, um nach dem Vorbild der "Chemical Society of London" eine "Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin"⁶⁾ zu gründen und damit eine zu etwa gleichen Teilen aus Industrie- und Hochschulchemikern bestehende Vereinigung, deren Anliegen ganz explizit darin bestand, "den Vertretern der speculativen und der angewandten Chemie Gelegenheit zum gegenseitigen Ideenaustausch zu geben, um auf diese Weise die Allianz zwischen Wissenschaft und Industrie aufs Neue zu besiegeln"⁷⁾. Der erste Präsident der Gesellschaft war Hofmann, der in seiner Eröffnungsansprache sehr deutlich die Hoffnung ausdrückte, daß nun auch der in Deutschland zu verzeichnende industrielle Aufschwung "der Wissenschaft die Mittel für ihren weiteren Ausbau"⁷⁾ liefern würde. Um dieses Ziel zu erreichen, fungierte die Gesellschaft, deren Bedeutung in Kürze weit über Berlin hinausreichte, nicht nur als rein wissenschaftliches Diskussionsforum, sondern zugleich auch als Interessenvertreterin der chemischen Industrie, was sich am deutlichsten in ihren Stellungnahmen zur Patentgesetzgebung widerspiegelte⁸⁾.

9.1. Graebe und die Deutsche Chemische Gesellschaft

Für unsere Belange ist nun die Bemerkung wichtig, daß Hofmanns Bestreben, eine intensive Zusammenarbeit zwischen Hochschulchemie und Industrie anzubahnen, gerade bei Graebe auf nachhaltiges Interesse stieß. Sein Engagement an dieser Frage dokumentierte sich darin, daß er aktiv an all jenen Planungs- und Vorbereitungsarbeiten teilnahm, die der eigentlichen Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorausgegangen waren. Als Beleg hierfür lassen sich zwei Briefe anführen, in denen es heißt:

"Ich bin die letzte Zeit sehr beschäftigt, die chemische Gesellschaft nimmt uns augenblicklich viel Zeit fort. Eine Comission [sic!], der ich angehöre, hatte gestern 3^[1] heute 4 Stunden lang Sitzung. Ich⁹⁾ bedauere die so verbrachte Zeit nicht; es ist eine parlamentarische Übung."

Und an anderer Stelle:

"In die Chemie kommt hier jetzt recht viel Leben, die Anfänge zur Gründung einer chemischen Gesellschaft sind gemacht. ... Ich werde mich natürlich an der chemischen Gesellschaft als Mitglied betheiligen, doch selbstverständlich nicht mit den Pretentionen auftreten eine Rolle daselbst zu spielen, da ich ja vorläufig mich hier eigentlich nur vorübergehend aufhalte. Wichelhaus sucht dagegen eine Hauptperson zu werden, was aber schon einige Opposition gegen ihn hervorgerufen hat. Morgen in 8 Tagen ist die erste Versammlung, die über die Statuten etc.etc. zu berathen hat, ich bin überzeugt, daß über viele Punkte sehr heftig debattirt werden wird, da z.B. über die Nothwendigkeit, eine eigene Zeitschrift zu gründen die Ansichten sehr auseinander gehen."¹⁰⁾

Angesichts der Tatsache, daß ausgerechnet Graebe der erste unter den Berliner, ja unter den deutschen Chemikern sein sollte, der die Ideen, die Hofmann und die anderen aus England zurückgekehrten Chemiker propagierten, in großem Maßstabe in die Tat umsetzte, verdient seine Rolle bei der Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft besonders hervorgehoben zu werden. Auf die näheren Umstände, die ihn in eine enge vertraglich besiegelte Allianz mit der chemischen Industrie brachten, wird im folgenden noch zurückzukommen sein¹¹⁾. Das von Graebe im Jahre 1869 eingegangene Bündnis mit einer chemischen Fabrik wurde sicherlich durch mehrere Faktoren begünstigt, doch dürfte der Umstand, daß ihm als aktivem Mitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft der Gedanke an eine Kooperation mit der Industrie vertraut gewesen sein muß, hierbei eine nicht unwesentliche Rolle gespielt haben. Vor diesem Hintergrund ist der Hinweis, daß Graebe Mitglied des ersten, 16-köpfigen Vorstandes der neugegründeten Gesellschaft war, also keineswegs ohne Belang: Am 13.1.1868 war ihm bei der Vorstandswahl das durchaus ehrenvolle und einflußreiche Amt des Vizesekretärs übertragen worden¹²⁾. Somit gehörte es ein Jahr lang zu seinen Aufgaben, die gesamte Korrespondenz der Gesellschaft zu bearbeiten, Sitzungsprotokolle zu

führen, in den vierzehntäglich stattfindenden Versammlungen die jeweils neu eingegangenen Mitteilungen, Berichte und Referate zu verlesen und schließlich die notwendigen Formalitäten zur Wahl neuer Mitglieder zu erledigen:

"... den abend [sic!] war die erste Sitzung der chemischen Gesellschaft. Sie hatte sich mit der langweiligen Arbeit der Vorstandswahl zu befassen, was eine ziemliche Arbeit war, da derselbe aus 16 Mitgliedern mit verschiedenen Ämtern & Würden besteht. Ich gehöre zu den vier Secretären der Gesellschaft. Wir werden alle vierzehn Tage regelmässige Sitzungen haben, in denen Vorträge gehalten werden. Ich habe mich für eine der nächsten gemeldet, um die Resultate einer Untersuchung, die mich in den letzten Wochen beschäftigt, mitzuteilen."¹³⁾

Verglichen mit Hofmann, der vierzehnmal Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft war, oder auch mit seinem späteren Mitarbeiter Carl Liebermann (1842-1914), ist Graebe zwar nicht zu den zentralen, prägenden Persönlichkeiten dieser Organisation zu rechnen. Das hatte seine Ursache aber mitnichten darin, daß er sich später mit den Zielen der Vereinigung nicht mehr identifiziert hätte oder nicht bereit gewesen wäre, Verantwortung zu übernehmen, sondern ist wohl eher äußeren Umständen anzulasten: Im Herbst 1869 wandte er Berlin aus beruflichen Gründen den Rücken zu und zählte daher fortan zu den auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft. Immerhin fungierte er auch als solches noch mehrere Male in verantwortungsvoller Position: so amtierte er in den Jahren 1897¹⁴⁾ und 1898¹⁵⁾ als Vize- und 1907 sogar als Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft¹⁶⁾, ganz zu schweigen von seiner langjährigen, vor den Blicken der Öffentlichkeit allerdings eher verborgenen Tätigkeit in einem von der Gesellschaft eingesetzten Gremium, das sich mit der Regelung des Nomenklaturproblems in der organischen Chemie befaßte.

9.2. Assistent im Laboratorium der Berliner Gewerbeakademie

Weshalb sich Graebe dazu entschlossen hatte, in Berlin bei Adolph Baeyer und nicht, wie seine Heidelberger Freunde Hermann Wichelhaus und Otto Olshausen, bei Hofmann zu arbeiten, muß unklar bleiben, gerade angesichts der Tatsache, daß er Hofmanns Initiative zur Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft sehr unterstützte und nur diesem, nicht aber Baeyer, ein großzügiger Laboratoriumsneubau in Aussicht gestellt worden war¹⁷⁾. Eine Briefstelle läßt allerdings vermuten, daß es unter anderem ausgerechnet Hofmanns bekanntlich sehr enge Bindungen an die chemische Industrie waren, die Graebe davon abhielten, in dessen Laboratorium zu arbeiten¹⁸⁾. Er befürchtete anscheinend, allzu sehr in Hofmanns praxisorientiertes Arbeitsprogramm integriert zu werden und in-

folgedessen kaum Spielraum zur Verfolgung eigener Themenstellungen zu haben. Bei der Entscheidung für Baeyer dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Überlegung eine Rolle gespielt haben, daß im Laboratorium dieses ersten und bedeutendsten Kekulé-Schülers wohl am ehesten Gelegenheit bestünde, an den Entwicklungen der modernen Strukturchemie weiter teilzuhaben, zumal Baeyer nach wie vor in sehr regem und herzlichem Kontakt mit seinem ehemaligen Lehrer stand. Wie dem auch sei – jedenfalls finden wir Graebe seit Herbst 1865 in den nicht sehr luxuriös ausgestatteten Praktikumsräumen des Berliner Gewerbeinstitutes¹⁹⁾, die aber immerhin so beschaffen waren, daß sie seinen Ansprüchen genügten. Anlässlich der Feierlichkeiten von Baeyers siebzigstem Geburtstag erinnerte er sich:

"Im Vergleich mit unseren jetzigen chemischen Instituten waren die Räume sehr beschränkt, zwei Zimmer mit höchstens zwanzig Plätzen, ein nicht sehr großes Privatlaboratorium und ein Wärezimmer war alles. Aber Sie [d.h. Baeyer] verstanden es, diese früher zu : deren Zwecken benutzten Räume so gut einzurichten, daß Ihr Laboratorium damals als Muster dienen konnte. Die aus Privatlaboratorien kommenden Praktikanten wie ich selbst, waren erfreut, genügend große Plätze²⁰⁾ und gute Abzüge, alle reichlich mit Gas und Wasser versehen, vorzufinden."

Als Graebe in das 1860 eröffnete und bis 1872 von Baeyer geleitete organisch-chemische Laboratorium des Gewerbeinstitutes eintrat, stand sein "Chef" erst am Beginn einer großartigen Karriere als Forscher und Lehrer. Baeyer hatte in seinem Zuständigkeitsbereich aber schon damals verwirklicht, was nach den seit 1850 anvisierten Reformplänen innerhalb des Gewerbeinstitutes auf breiter Ebene angestrebt wurde: die ehemals schulartige Ausbildungsstätte derart umzugestalten, daß sich der dort gebotene Unterricht bezüglich Lehrinhalten und Niveau mit dem an Universitäten messen konnte. Ganz in diesem Sinne hatte er etliche Schüler um sich geschart, die nicht mehr ausschließlich auf eine Laufbahn im gewerblich-technischen Bereich fixiert waren, sondern auch theoretisch-wissenschaftlichen Fragestellungen der zeitgenössischen Chemie offen und interessiert gegenüber standen. Fast alle Untersuchungen, die ihn in den folgenden Jahrzehnten als Wissenschaftler so berühmt machten, hatte Baeyer, der sich selbst wegen seines nur viersemestrigen Chemiestudiums gerne als Autodidakt bezeichnete, schon in jener Berliner Zeit begonnen: die Arbeiten über die Harnsäure etwa, über die Strukturaufklärung des Indigos, jene über die Hydrierung der Phthalsäure oder die Konstitution der Mellitsäure. Wie erfolgreich Baeyers akademische Lehrtätigkeit am Gewerbeinstitut war, läßt sich vielleicht auch an der Zahl seiner Berliner Schüler ablesen, die nicht als Gewerbetreibende, sondern als Wissenschaftler zu Rang und Namen kamen, wenn auch als solche, die einer Kooperation mit Technik und Industrie nie ablehnend gegenüber-

standen²¹⁾: Neben Carl Graebe wären hier vor allem Carl Liebermann, Victor Meyer (1848-1897), Marcel Nencki (1847-1901) und Emile Ador (1845-1920) zu nennen.

Baeyer hatte recht bald erkannt, daß er in dem nur sechs Jahre jüngeren Graebe einen ungewöhnlich qualifizierten Mitarbeiter gewonnen hatte, der aufgrund seiner langjährigen Laborerfahrung mehr zu leisten vermochte, als dies gemeinhin von einem "fortgeschrittenen Studenten" zu erwarten war²²⁾. Nicht von ungefähr trug er Graebe deshalb schon nach kurzem die mit einem Jahresgehalt von 300 Talern dotierte Assistentenstelle an. Dieses ehrenhafte, finanziell allerdings nicht sehr lukrative Angebot kommentierte Graebe einen Tag nach seinem fünfundzwanzigsten Geburtstag in einem Brief an seine Eltern mit folgenden Worten:

"Ich bin eigentlich jetzt ein recht altes Gemüth, besonders für die Art meiner jetzigen Stellung. Doch wenn ich es recht überlege ist es so schlimm nicht; besser etwas später in eine feste Lebensstellung und dann ausgerüstet mit einem tüchtigen Wissen, als eine frühere äußerlich vielleicht glänzender erscheinende Stellung, ohne die gründlichen Kenntniße. Ich glaube ohne Selbstüberschätzung sagen zu dürfen, daß ich jetzt als Chemiker nicht mehr auf einer halben Stufe stehe. Ich habe vor [?] vielleicht für den Sommer die eine Assistentenstelle bei Bayer anzunehmen. Ich habe, wenn es sich so macht, wie ich es hoffe & in welchem Falle ich die mir angebotene Stelle annehme, höchstens zwei Stunden für dieselbe zu arbeiten und kann daher meine Untersuchungen ungestört fortsetzen. Die Hauptsache bei der Stelle ist nur immer im Laboratorium zu sein & die Arbeiten der Anderen zu überwachen, was ich auf Bayer's Wunsch, der schon fast seit drei Wochen das Zimmer hütet, in der letzten Zeit doch gethan habe, da die jetzigen Assistenten nicht dazu geeignet sind. Die Mühe, welche mir diese Beschäftigung macht, wird durch den Vortheil die Arbeiten der Anderen ordentlich kennen zu lernen, vollständig aufgewogen. Auch ist dieses Eingehen in die Beschäftigungen der Praktikanten im hiesigen Laboratorium, welche Alle keine Anfänger mehr sind, sehr interessant. Unter den gegebenen Umständen halte ich die Annahme obiger Stelle [für] zweckmäßig, selbst abgesehen von dem Gehalt (rth 300 und freies Arbeiten)."²³⁾

Graebe akzeptierte das Angebot und wurde am 1.4.1866 Baeyers Assistent (Abb. 17,18). Seine Briefe aus dieser Zeit klingen sehr selbstbewußt und das wohl zu Recht. Er war ja wirklich kein Anfänger mehr, auch von seinen theoretischen Kenntnissen her nicht: Sein Fachwissen war mittlerweile derart solide, daß Baeyer, der als Kekulé-Schüler die organische Chemie natürlich vom Standpunkt der Strukturtheorie betrachtete, ihm in dieser Beziehung kaum etwas Neues, Unbekanntes mehr bieten konnte:

"Bayer wird auf Wunsch mehrerer Mediciner in den Abendstunden eine Vorlesung über organische Chemie lesen. Ich werde theilnehmen, sowohl aus dem Grunde zu lernen, als auch um Bayer zu zeigen, daß ich es für lohnend halte, noch ein Colleg bei ihm über einen mir bekannten Gegenstand zu hören. Es ist mir deshalb auch recht, daß die Theilnehmer beschlossen haben, ein ziemlich hohes Honorar in Gemeinschaft hinzusenden."²⁴⁾

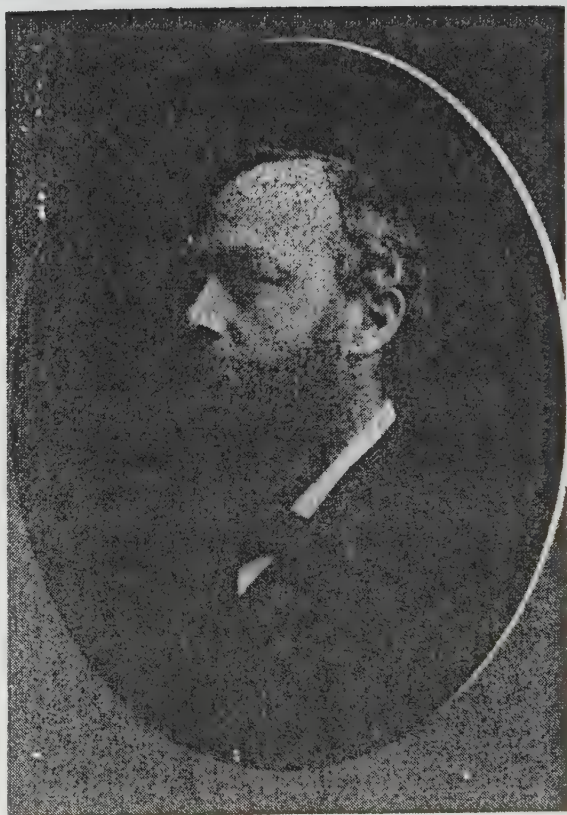


Abb. 17: Graebe während seiner Assistentenzeit (1865-1869)
bei Adolf Baeyer (1835-1917) in Berlin.
(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum Mün-
chen, Bildnummer 1210/16)

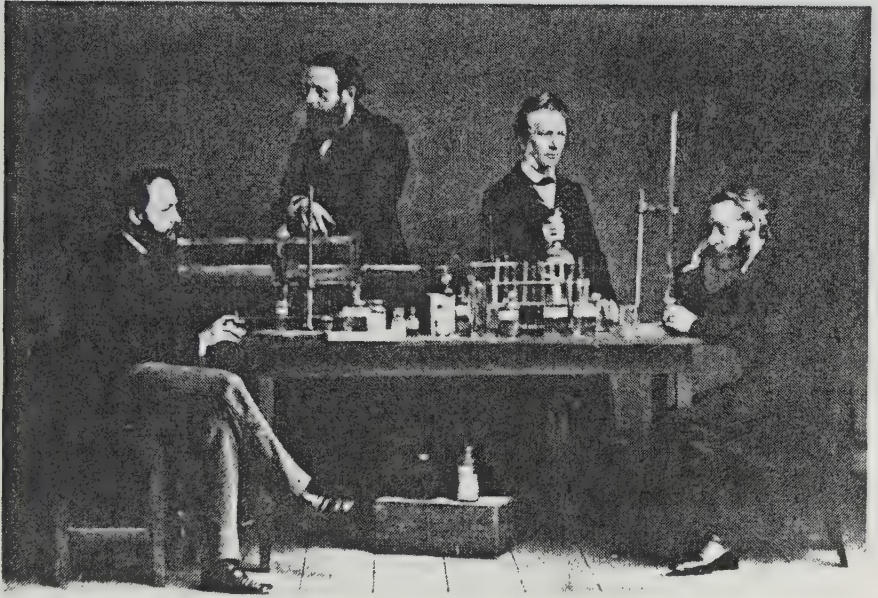


Abb. 18: Blick in das Laboratorium des Gewerbeinstitutes in Berlin. Ganz links ist sitzend Graebe zu erkennen, rechts neben ihm steht sein Lehrer Baeyer. Die beiden anderen Chemiker konnten nicht identifiziert werden. (Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnummer 6189)

Bayers Vorlesungen hatten für Graebe ihren eigenen Reiz: Nachdem er im Herbst 1866 zum erstenmal an eine Habilitation gedacht hatte²⁵⁾, nutzte er die Kollegstunden, um den Vortragsstil und die rhetorischen Fähigkeiten seines Lehrers aufmerksam zu studieren. Es ging ihm wohl darum, sich im Hinblick auf die eigene erhoffte Dozententätigkeit rednerisch zu schulen und aus den Fehlern anderer zu lernen:

"Bayer hat vorgestern die Vorlesung, von der ich Euch das letzte Mal schrieb, angefangen. Sie interessirt mich sehr & zwar besonders wegen der Art, wie er vorträgt, denn was er vorträgt ist mir bekannt. Er war am Anfang sehr befangen, wohl aus dem Grunde [?] daß einige ältere Berühmtheiten der Universität unter den Zuhörern waren. Ich sah in der Verlegenheit ganz die Copie der Aufregung, die ich habe, wenn ich etwas vortragen soll, die bei mir, wegen Mangel an Übung im Sprechen, nur noch etwas stärker ist."²⁶⁾

Daß Bayer die fachlichen und menschlichen Qualitäten Graebes in der Tat sehr hoch schätzte, lassen mehrere Äußerungen erkennen:

"Ein großes Ereignis für das Laboratorium war der Eintritt von C. Graebe, der schon eine sehr mannigfaltige Ausbildung als Chemiker genossen hatte ... Nur 6 Jahre jünger als ich und viel erfahrener in dem praktischen Teil unserer Wissenschaft, ergänzte er meinen Laboratoriumsunterricht in der glücklichsten Weise, indem er ganz auf meine Intentionen einging. Diese bestanden darin, daß nicht schulmäßig unterrichtet, sondern kameradschaftlich gearbeitet wurde. Jeder unterrichtete jeden in dem, was er besser wußte ... Graebe war nur 4 Jahre bei mir. Seine Leistungen in dieser kurzen Zeit und bei seinem jugendlichen Alter, waren geradezu Erstaunen erregend und sind noch heute in Aller Gedächtnis."²⁷⁾

Um die in diesem Zitat angesprochenen Arbeiten Graebes verstehen und werten zu können, gilt es sich zu vergegenwärtigen, daß Kekulé, der ehemalige Lehrer Bayers und Erlenmeyers, im Januar 1865 seine berühmte Benzoltheorie publiziert hatte, mit der die Erschließung der aromatischen Chemie erst möglich wurde²⁸⁾. Hatte die Konstitution des Benzols, dieses theoretisch und praktisch so fundamentalen Kohlenwasserstoffes, in der akademischen Diskussion bis zu diesem Zeitpunkt noch keine nennenswerte Rolle gespielt, so wandte sich das Interesse der Chemiker nach 1865 schlagartig eben diesem Thema zu, zumal es gerade Benzolderivate waren (z.B. Phenol, Anilin, Toluol, Anthranilsäure), die in der aufstrebenden Farbstoff-²⁹⁾ und Erdölindustrie³⁰⁾ seit den späten 1850er Jahren auch technisch außerordentliche Bedeutung erlangt hatten.

9.3. Der Leitfaden: Kekulé's Benzoltheorie³¹⁾

Kekulé konnte bei der Formulierung seiner Benzoltheorie auf zwei entscheidende, erst wenige Jahre zuvor gewonnene Erkenntnisse zurückgreifen: auf die klare Definition des Valenz- und Wertigkeitsbegriffes – bezogen auf den Kohlenstoff hieß das, daß er von dessen Vierwertigkeit ausgehen konnte – und auf die Theorie der Atomverkettung. Nur mit Hilfe dieser beiden Voraussetzungen vermochte er zu der Annahme zu kommen, daß die sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns C_6H_6 , jener nach Kekulé's Meinung typischen Grundstruktur aller damals als "aromatisch" bezeichneten Substanzen, in einer Kette vorlägen und abwechselnd durch eine Einfach- bzw. Doppelbindung gebunden seien. Unter Berücksichtigung des Postulates von der Vierwertigkeit des C-Atoms folgte daraus, daß von den insgesamt 24 ($= 6 \times 4$) "Verwandtschaftseinheiten"³²⁾ einer solchen sechsgliedrigen Kohlenstoffkette noch acht ungesättigt geblieben wären (Abb. 19.1). Da er aber weiterhin die – bis dato völlig ungebräuchliche – Annahme machte, daß die Kohlenstoffkette sich an den beiden Enden unter gegenseitiger Absättigung von zwei weiteren "Verwandtschaftseinheiten" selbst bindet, erhielt er einen geschlossenen, aus sechs C-Atomen bestehenden Ring, der nunmehr noch sechs freie "Verwandtschaftseinheiten" enthielt (Abb. 19.2), die im Falle des Benzols nunmehr mit sechs einwertigen Wasserstoffatomen abgesättigt waren (Abb. 19.3). Graphisch stellte Kekulé seine Vorstellungen so dar:



Abb. 19: Graphische Darstellung des Benzols nach der von Kekulé zeitweilig benutzten "Wurstformel-Schreibweise". Aus: Kekulé (1865a), S. 108.

Die Benzolformel (Abb. 19.3) wird verständlich, wenn man weiß, daß Kekulé zwischen 1857 und 1866 wulstige, aus Holzkugeln zusammengesetzte Atommodelle benutzte³³⁾, in denen die Zahl der Wulste jeweils der Zahl der "Verwandtschaftseinheiten" des betreffenden Atoms entsprach: das einwertige Wasserstoffatom wurde nach Kekulé also durch nur eine weiße Kugel symbolisiert, das zweiwertige Sauerstoffatom durch zwei aneinanderhängende rote und das dreiwertige Stickstoffatom durch drei zusammenhängende blaue Kugeln. Das Modell des vierwertigen Kohlenstoffatoms schließlich sah wie eine kleine höckerige Wurst aus, denn es war aus vier schwarzen aufeinanderfolgenden Kugeln gebildet.

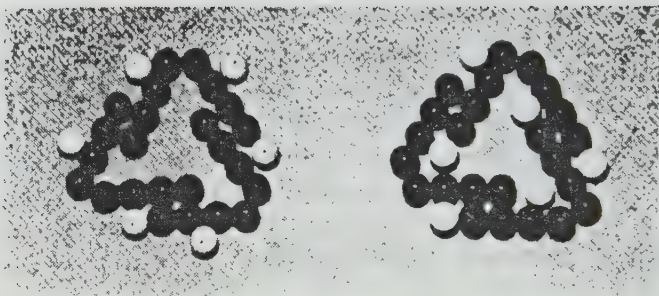


Abb. 20: Rekonstruktion eines Benzolrings mit den "Wurst-Atommodellen", die Kekulé zwischen 1857 und 1866 benutzte. Die weißen Holzkugeln stellen einwertige Wasserstoffatome dar, die schwarzen, aus jeweils vier Kugeln bestehenden "Würste" symbolisieren dagegen die vierwertigen Kohlenstoffatome.
(Original: Museum Wetenschap en Techniek, Gent)

Die in Abb. 19.3 gezeigte "Wurstformel" des Benzols war nun nichts anderes als eine Projektion eines mit solchen Atommodellen gebauten Benzolringes (Abb. 20) in die Papierebene. Obwohl die auf diese Weise entstandene Benzolformel für uns auf den ersten Blick sehr ungewohnt aussieht, drückt sie die postulierte Wechselfolge von Doppel- und Einfachbindungen sowie die Ringverknüpfung, die durch die Pfeile an den beiden Enden angedeutet ist, doch hinreichend erkennbar aus. Deutlich wurde die ringförmige Verknüpfung der sechs Kohlenstoffatome aber erst in einem Formelbild, das Kekulé im Mai 1865 publizierte (Abb. 21). Auffallend ist, daß seine erste sechseckige Benzolformel zunächst noch nichts über die Lage der C-C-Doppelbindungen aussagte:

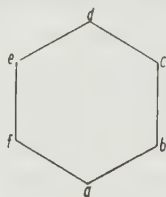


Abb. 21: Im Mai 1865 publizierte Kekulé zum erstenmal eine sechseckige Benzolformel, in der aber nur Einfachbindungen ausgeschrieben wurden. Aus: **Kekulé (1865b)**, S. 553.

Erst Ende 1866 veröffentlichte er in seinem "Lehrbuch der organischen Chemie" eine Schemazeichnung (Abb. 23), von der die heute geläufige, von Kekulé selbst erst 1869 benutzte "Cyclohexatrien-Formulierung" (Abb. 24) abzuleiten ist. Auch die Darstellung in Abb. 23 ergab sich durch die Projektion eines Benzol-Molekülmodells (Abb. 22) in die Zeichenebene: Seit 1866 verwendete Kekulé allerdings nicht mehr seine oben erwähnten "Wurstmodelle" (Abb. 20), sondern solche aus Kugeln und Messingdraht, in denen die vier Valenzen des C-Atoms - lange bevor van't Hoff mit seinen stereochemischen Betrachtungen an die Öffentlichkeit trat! - tetraedrisch, d.h. räumlich, angeordnet waren³⁴⁾:

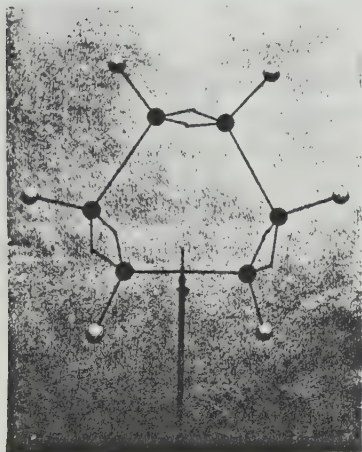


Abb. 22: Nachbildung eines mit tetraedrischen Kohlenstoff-Atommodellen gebauten Benzolringes. Auch hier stellen die schwarzen Kugeln die Kohlenstoffatome, die weißen dagegen die Wasserstoffatome dar. Solche Atommodelle benutzte Kekulé seit 1866.

Original: Kekulé-Sammlung
TH Darmstadt.

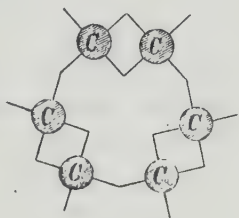


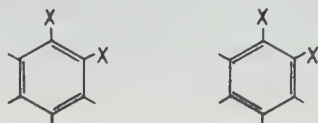
Abb. 23: Durch Projektion des Benzol-Modells aus Abb. 22 in die Zeichenebene ergibt sich diese Benzolformel, die Kekulé 1866 publizierte.
Aus: KEKULE (1866a), S. 496.



Abb. 24: Von der Darstellung in Abb. 23 leitet sich schließlich die Formulierung des Benzols als "Cyclohexatrien" ab. Kekulé selbst bediente sich dieser Schreibweise, in der die Wechselfolge von Doppel- und Einfachbindungen deutlich zu erkennen ist, zum erstenmal im Jahre 1869.

Aus: KEKULE (1869), S. 363.

Mit der Veröffentlichung dieser Formelbilder waren die Schwierigkeiten, die das Verständnis der zur "Serie der aromatischen Körper" gezählten Verbindungen bereitete, allerdings keineswegs gelöst. Kekulé's hexagonale Benzolformel mit den drei fixierten Doppelbindungen hatte trotz ihrer Plausibilität den Nachteil, daß sie das Vorhandensein zweier verschiedener Ortho-Disubstitutionsprodukte hätte erwarten lassen müssen, nämlich:



Eine derartige Ungleichwertigkeit von 1,2- und 1,6-Position, die in letzter Konsequenz bedeutet hätte, daß statt der bekannten drei Benzol-Disubstitutionsprodukte $C_6H_4X_2$ theoretisch deren vier hätten auftreten müssen, war de facto aber nie beobachtet worden. Natürlich rief diese Unstimmigkeit, der Kekulé 1872 durch seine "Oszillationstheorie"³⁵⁾ zu begegnen suchte, schon bald Kritiker auf den Plan. Eine Fülle von alternativen Benzolformeln wurde vorgeschlagen, die aber, so unterschiedlich sie waren, in jeweils zwei Merkmalen übereinstimmten: Alle diese neuen Formeln hielten erstens daran fest, daß die sechs CH-Gruppen des Benzols durch Einfachbindungen verknüpft waren und in einer geschlossenen Kette vorlagen. Zweitens wurde in jeder von ihnen die Formulierung der problematischen Doppelbindungen vermieden, so daß sie lediglich in der Anordnung der noch verbleibenden sechs Valenzen des C_6H_6 -Grundgerüsts differierten. Sehr große Aufmerksamkeit schenkte die damalige Diskussion einem Modell, das der Kekulé-Schüler Albert Ladenburg im Jahre 1869 vorgeschlagen hatte:



Abb. 25: In Ladenburgs hochsymmetrischer Formel waren die sechs C-Atome des Benzols an den Ecken eines dreiseitigen Prismas angeordnet. Aus: **Ladenburg (1869)**, S. 141

Da Graebe sich in einer weiter unten noch zitierten Veröffentlichung nur mit Ladenburgs Prismenformel ausführlicher auseinandersetzte³⁶⁾, nicht aber mit jenen Alternativvorschlägen, die James Dewar (1842-1923), Adolph Claus (1840-1900) und etliche andere Chemiker mehr oder weniger gleichzeitig vorbrachten, wollen wir hier darauf verzichten, deren Vorstellungen näher zu erläutern³⁷⁾. Fragen, die um die Konstitution aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate kreisten, beschäftigten Graebe zeit seines Lebens, und es wird im Verlaufe dieser Arbeit noch mehrfach Anlaß gegeben sein, auf die zeitgenössische Theoriediskussion und auf Graebes einschlägige Beiträge zu diesem Problemkreis einzugehen.

9.4. Der Einfluß Baeyers und Kekulé auf Graebes Berliner Arbeiten

Baeyer war von Kekulé im Januar 1865 erschienenen Abhandlung über die Benzoltheorie, in der die neue Hypothese, wie erwähnt, zunächst in der Sprache der "Wurstformel-Schreibweise" vorgestellt wurde (Abb. 19), nicht sehr überrascht - dazu war er zu sehr Kekulé-Schüler, dazu hatte er das Heranreifen und Werden dieser Theorie im persönlichen Kontakt mit seinem Lehrer zu gut verfolgen können. Wie eng das geistige Band zwischen den beiden, nachmals so berühmt gewordenen Chemikern zu dieser Zeit war, läßt sich folgender aufschlußreichen Äußerung Baeyers entnehmen, der im April 1865 an Kekulé schrieb:

"Ihr exposé der aromatischen Verbindungen ist mir erst kürzlich zu Gesicht gekommen. Ich wurde dabei lebhaft daran erinnert, wie sehr ich Ihr Schüler bin, da ich vor einigen Monaten die Theorie der aromatischen Gruppe in derselben Form, mit beinahe denselben Worten vorgetragen habe. Sie haben diese Ansichten ja schon 58 ausgesprochen, wenn auch jetzt durch neueres etwas modifiziert."³⁸⁾

Baeyer hatte die weitreichenden theoretischen und praktischen Konsequenzen der Benzoltheorie sofort erkannt und seit 1866 widmete er einen großen Teil seiner Forschungen der experimentellen Verifikation dieser Hypothese. Er tat dies aber nicht im Alleingang, sondern stimmte seine eigenen Arbeiten zu diesem Problemkreis - und auch die seiner Schüler - genau mit Kekulé ab. Für eine solche Kooperation gab es auch für Kekulé gute Gründe: Einer ist darin zu sehen, daß Kekulé im Jahre 1865 immer noch am zweiten Band seines Lehrbuches arbeitete, der u.a. die mehrwertigen organischen Säuren und die aromatischen Verbindungen behandeln sollte. Das war ein schwieriges Vorhaben, denn gerade diese Gebiete waren noch wenig durchforscht und systematisiert, und bereits

publizierte Ergebnisse erwiesen sich zudem häufig als nicht recht deutbar. Daher entschloß sich Kekulé, zur Klärung der Zusammenhänge eigene Forschungsarbeiten zu beginnen³⁹⁾. Auch Baeyer und seine Mitarbeiter übernahmen zu diesem Zwecke die Bearbeitung bestimmter Fragestellungen, die Kekulé im Hinblick auf sein Lehrbuch interessierten. Auf diesen Sachverhalt wird im Zusammenhang mit Graebes Berliner Arbeiten noch zurückzukommen sein. Dennoch soll schon an dieser Stelle ein Zitat aus einem Brief Kekulés an Baeyer die enge Zusammenarbeit verdeutlichen, die zwischen Kekulés Laboratorium in Gent (Belgien) und dem Baeyerschen in Berlin praktiziert wurde:

"Wir sind stark im Lehrbuch u. zwar im Reinschreiben einzelner Kapitel für den Druck. Da fallen mir nun "Mündliche" Mittheilungen ein, über die ich gerne Ausführlicheres wissen möchte.

1. Ihre Reduktion von Phenol zu Benzol durch Zink. Was ist thatsächlich sicher? Was kann ich aufnehmen? Bitte schreiben Sie mir möglichst bald, wenn thunlich umgehend, eine "Privatmittheilung". Haben Sie aus Kresol Toluol dargestellt, haben Sie sonst ein Hydroxylderivat des Benzols bereits reduziert; wie weit wollen Sie ihre Versuche ausdehnen? Speciell interessant, für Systematik, wäre mir Hydrochinon. Haben Sie darauf besondere Schneide, oder wollen Sie den Versuch uns abgeben? Wir haben hinlänglich Hydrochinon vorrätig, oder können es wenigstens leicht machen.

2. Chloranil, etc. Was kann mir Freund Graebe zur Verfügung stellen? Sprechen Sie mit dem jungen Mann, und, wenn es geht, verschaffen Sie mir auch darüber eine "Privatmittheilung."⁴⁰⁾

Die in dieser Dissertation vertretene These, nach der Graebe damals in das zwischen Kekulé und Baeyer vereinbarte Forschungsprogramm integriert wurde und deswegen in Berlin zunächst kaum eigene thematische Vorstellungen verfolgte, findet in dem obigen Passus eine eindrucksvolle Stütze. Wichtig erscheint in diesem Zusammenhang auch ein Zitat Baeyers, der selber eine direkte Beziehung zwischen seinen eigenen Arbeitsgebieten und denen seiner Mitarbeiter zugab und nicht verhehlte, daß er die Untersuchung so mancher Fragestellung einfach an seine Schüler delegierte:

"Dazu kommt, daß viele meiner Arbeiten unter Schülernamen versteckt sind, und es von der persönlichen Beurtheilung abhängt, wieviel man davon auf mein Conto schreiben will."⁴¹⁾

Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Zusammenarbeit zwischen Kekulés und Baeyers Laboratorien nicht nur vor dem Hintergrund des noch im Entstehen begriffenen Kekuléschen Lehrbuches gesehen werden darf. Natürlich ging es den beiden führenden Köpfen angesichts der Fülle der mit der Veröffentlichung der Benzoltheorie aufgeworfenen Fragen aus purem fachlichem Engagement an dem neu erschlossenen Gebiet auch darum, die weitere Vorgehensweise sinnvoll zu organisieren. Es galt, unnötige Doppelbearbeitungen des gleichen Themas zu vermeiden und Prioritäten zu setzen, kurz, sich im Interesse der Sache auf ei-

ne gewisse "Forschungsstrategie" zu einigen. Deshalb hatte sich Kekulé im April 1865, also kurz nach der Publikation seiner Theorie, mit folgender Bitte an Baeyer gewandt:

"Angefangen ist noch viel, die Pläne haben kein Ende, da die aromatische Theorie eine unerschöpfliche Fundgrube ist. Wenn jetzt "deutsche Jünglinge" Dissertationsthemen nöthig haben, so finden sie hier Themata genug. ... Lassen Sie selbst nicht aus der aromatischen Gruppe arbeiten, ohne mir vorher zu schreiben, wir haben so vielerlei im Angriff, daß sehr leicht der eine oder der andere blamirt werden könnte."⁴²⁾

Man teilte sich die anstehenden Aufgaben derart, daß Kekulé und seine Schüler - man denke hier besonders an Wilhelm Körner (1839-1925)⁴³⁾ durch Untersuchungen über die **Substitutionsprodukte** des Benzols Einblick in das Bindungssystem dieses grundlegenden Kohlenwasserstoffs zu erhalten suchten: sie beschäftigten sich vor allem mit Problemen der Stellungsisomerie und Fragen der Ortsbestimmung am aromatischen Ring. Baeyer und seine Mitarbeiter gingen das Ziel indes von einer anderen Seite an. Im Labor der Gewerbeakademie in Berlin verfolgte man die Frage, aus welchem Grund sich die "Serie der Fettkörper" - so lautete die damalige Bezeichnung für die Gruppe der aliphatischen Verbindungen - so grundsätzlich von der "Serie der aromatischen Körper" unterschied. Fasziniert von dem Problem, ob es wohl Zwischenstufen, Übergangsformen zwischen aromatischer und olefinischer Reaktivität gäbe, die auf einen genetischen Zusammenhang zwischen den so grundsätzlich verschiedenen Verbindungsklassen hätten schließen lassen, studierte Baeyers Arbeitskreis vor allem die **Additionsreaktionen** des Benzols⁴⁴⁾.

Es ist verständlich, daß die persönliche Bekanntschaft mit Kekulé, dessen Theoriengebäude das praktische Arbeiten in Baeyers Labor so stark bestimmte, ein Erlebnis war, das auf Graebe tiefen Eindruck machte. Er war gerade mit einer organischen Analyse beschäftigt, als ihm Kekulé vorgestellt wurde⁴⁵⁾, der im Frühjahr 1866 zu einem Besuch in Berlin weilte und bei dieser Gelegenheit auch in der Gewerbeakademie vorbeischaute. Graebe imponierte vor allem, in Kekulé keinen arroganten, eingebildeten Wissenschaftler gefunden zu haben, sondern einen liebenswürdigen Fachkollegen, der es nicht nötig hatte, ihn, einen kleinen Assistenten, zu ignorieren⁴⁶⁾:

"Professor Kekule aus Gent ist hier & da Bayer, obwohl wiederhergestellt, sich doch noch schonen muß, so bin ich mit Kekule viel zusammen. Ich habe einen Ueberaus liebenswürdigen Menschen in ihm kennengelernt, was mich umso mehr freute, als ich erwartete, daß Kekulé, der ja mit der einflußreichste Chemiker in der jetzigen Zeit ist, sich um uns jüngere Leute wenig kümmern würde. Doch ist ganz das Gegenteil eingetreten, Kekulé spricht über Alles, über sich, seine Verhältnisse, über seine Arbeiten, als ob wir längst bekannt wären. Er macht in jeder Hinsicht einen bedeutenden Eindruck, ist durchaus nicht bloß Chemiker. Ich freue mich recht, daß er noch einige Tage hier bleibt. Indem ich

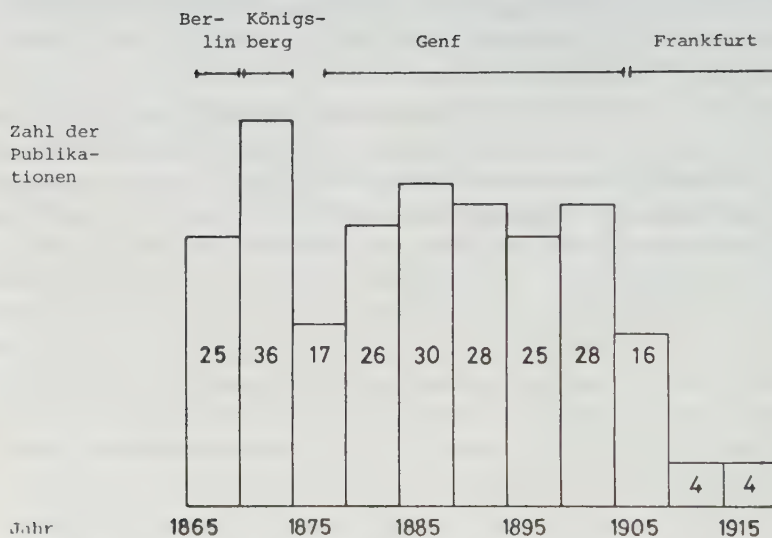


Abb. 26a: In dieser Graphik wurde die Zahl der Graebeschen Publikationen für jeweils 5-Jahres-Zeiträume ermittelt und gegen sein Lebensalter aufgetragen. Ein "Schaffensmaximum" ist in den Jahren 1870-1874 zu erkennen, also in der Zeit, die unmittelbar auf die Entdeckung der Alizarinsynthese folgte. Deutlich ins Auge fällt auch, wie negativ sich der im Winter 1875 eingetretene Nervenzusammenbruch auf Graebes Leistungsfähigkeit auswirkte. Erst als er 1878 einem Ruf an die Universität Genf folgte, fand er seine frühere Arbeitskraft wieder, so daß man in seinen Genfer Jahren ein breites "Schaffens-Plateau" feststellen kann. 1906 zog Graebe sich von allen Lehrverpflichtungen zurück und widmete sich fortan ausschließlich chemiehistorischen Untersuchungen, die er mit seiner 1920 erschienenen "Geschichte der organischen Chemie" abschloß.

Thema (Themenkreis)	Zahl der Veröffent- lichungen	Jahr(e)
<u>Benzol und Benzolderivate</u>		
(Benzochinone, Additionsprodukte, Phthal- säurederivate, aromatische Carbonsäuren und Phenole, Diphenyllderivate, Galloflavin, Ellag- und Syringasäure)	81	1865-1905
<u>Naphthalin und Naphthalinderivate</u>	16	1868-1870; 1880-1905
(Naphthochinone, Naphthalsäure)		
<u>Anthracen und Anthracenderivate</u>	34	1868-1871; 1876-1914
(Anthrachinon, Alizarin, Hydroxyanthrachinone, Alizarinblau)		
<u>Phenanthren und Phenanthrenderivate</u>	9	1872-1875; 1893-1904
<u>Höhere aromatische Kohlenwasserstoffe</u>	23	1870-1881; 1887-1904
(Chrysen, Pyren, Picen, Acenaphthen, Fluoren)		
<u>Triphenylmethanderivate</u>	5	1875-1879; 1895
(Rosolsäure, Rosanilin, Fluorescein)		
<u>Aromatische (Hydroxy)Ketone</u>	10	1879; 1891-1898
(Benzoin, Hydroxyketonfarbstoffe)		
<u>N-Heteroaromaten</u>	17	1870-1884; 1892-1896
(Acridin, Carbazol, Phenyl-naphthylcarbazol)		
<u>O-Heterocyclen</u>	13	1882-1901
(Xanthon und Xanthonderivate)		
<u>Farbe und Konstitution</u>	11	1868; 1886-1902
(Auramin)		
<u>Chemiegeschichte</u>	10	1905-1920
(Nachrufe, Gedenkreden, Übersichtsartikel)		
<u>Verschiedenes</u>	10	1865; 1882-1902
(H ₂ S- und Cl ₂ -Darstellung; Analysenführer)		

Abb. 26b: Carl Graebes wissenschaftliches Werk, aufgeschlüsselt nach Themenkreisen. Diese Zusammenstellung macht besonders deutlich, daß Graebe den Schwerpunkt seiner Untersuchungen eindeutig auf die organische Chemie legte und sich in diesem Rahmen ausschließlich auf die Chemie aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen spezialisiert hatte.

noch selten mit Jemandem, geschweige denn mit einer Persönlichkeit, die so hoch über mir steht, so rasch bekannt geworden bin und noch nie die Gelegenheit gehabt habe zu hören & zu sehen, wie sich eine derartige wissenschaftliche Größe entwickelte & die Stufe erreichte, die sie einnimmt. Daß Kekule vollständig weiß, was er ist und mit diesem Bewußtsein seine Urtheile fällt, bemerkt man öfters im Laufe der Unterhaltung, doch tritt dies nie unangenehm oder arrogant zu Tage."⁴⁷⁾

Es wird Aufgabe der nächsten Kapitel sein, herauszuarbeiten, welchen Stellenwert Graebes Arbeiten in der Geschichte der aromatischen Chemie im einzelnen einnehmen und wie sich speziell die in Berlin entstandenen in das Forschungsprogramm Baeyers - und damit indirekt in das Kekulé - einordnen lassen. Fest steht jedenfalls, daß Graebe sich selbst in der Tradition der Kekulé-Schule stehen sah. Als Schüler Erlenmeyers und Baeyers, die ihrerseits beide direkte Kekulé-Schüler waren, fühlte er sich als "akademischer Kekulé-Ernkel" und schrieb deshalb aus Anlaß des "Benzolfestes" an seinen geistigen Ziehvater:

"Ich gehöre ja zu jener großen Zahl Ihrer jüngeren Fachgenossen, die ^[1] ohne in Ihrem Laboratorium gearbeitet zu haben, doch zu Ihrer geistigen Schule gehören und die aus Ihren Schöpfungen Anregung & Nahrung empfangen haben. Wenig Monate, nachdem vor 25 Jahren Ihre epochemachende Abhandlung erschienen war, wagte ich mich an meine erste wissenschaftliche Arbeit. Aus der Kolbe'schen Schule hervorgegangen war es mir im ersten Anlauf schwer, den Werth Ihrer Theorie zu erkennen, aber umso nachhaltiger wurde ^{nach} kurzer Zeit die Wirkung derselben auf meinen chemischen Entwicklungsgang."⁴⁸⁾

Betrachtet man Graebes Publikationsliste ⁴⁹⁾ und versucht diese, wie in Abb. 26b geschehen, thematisch aufzuschlüsseln, so fällt sofort ins Auge, daß der überwiegende Teil seiner Arbeiten der Chemie aromatischer und heteroaromatischer Substanzen gewidmet war. Graebes Oeuvre ist in sich geschlossen und logisch aufgebaut: Seine Arbeiten ergaben sich folgerichtig aus vorangegangenen, so daß man in seinem wissenschaftlichen Werk kaum Sprünge bei der Wahl der Themen findet. Auf die Anregung Erlenmeyers und ganz besonders Baeyers hin hatte er 1865 den Einstieg in die Chemie der Aromaten gefunden und damit in ein Gebiet, das in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts hochaktuell war. Diesem blieb er ein Leben lang treu und vertiefte lieber einzelne Aspekte, statt sich auf neue, modischere Themen zu werfen:

"Wie sich auch die ... Berliner Erstlingsarbeiten von wenigen Gesichtspunkten, richtiger gesagt von einem, der Chinonauffassung heraus folgerichtig entwickelt haben, so zeigt auch die nachfolgende langjährige Produktion ein organisches Wachstum; plötzliche unvermittelte Einfälle sehen wir kaum, aber ein andauerndes Verfolgen des einmal in Angriff Genommenen, ein zähes Abbringen der verschiedensten Seiten dem einmal gewählten Thema."⁵⁰⁾

Graebes insgesamt 239 Untersuchungen im einzelnen durchzugehen, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Daher sollen hier nur die wichtigsten betrachtet und deren Ursprung und Bedeutung in ihrem chemiehistorischen Kontext diskutiert werden.

9.5. Additionsreaktionen am aromatischen Kern:

Die alicyclischen Verbindungen⁵¹⁾

Jedem Chemiestudenten unserer Tage ist bekannt, daß bei der Hydrierung des Benzols zum Dihydrobenzol der ursprünglich **aromatische** Charakter des Eduktes aufgehoben wird und eine Verbindung entsteht, die in ihrem Additionsvermögen deutlich **olefinischen** Charakter zeigt. Zu Recht wird und wurde von einer plausiblen Benzoltheorie verlangt, diesen Sprung in den Eigenschaften von Ausgangsstoff und Reaktionsendprodukt erklären zu können. Zweitens dürfte einem Chemiestudenten geläufig sein, daß zur Hydrierung des Benzols infolge der erhöhten Stabilität des aromatischen Ringes im allgemeinen erheblich energiereichere Bedingungen erforderlich sind als zur Hydrierung vergleichbarer Olefine und drittens sollte es ihm ein Gemeinplatz sein, daß sich das Benzol selbst nur durch **katalytische** Hydrierung, die im Falle des Benzols erstmals im Jahre 1901 gelang⁵²⁾, nicht aber durch die bis zur Jahrhundertwende üblichen Reduktionsmittel ins alicyclische Cyclohexan überführen läßt.

Doch das ist der heutige Stand des Wissens. Für Chemiker, die sich, wie Baeyer und seine Mitarbeiter, im Jahre 1866 mit Additionsreaktionen am Benzolring beschäftigten, blieb vorerst nichts als die verwirrende Feststellung, daß eine Doppelbindung in Aliphaten und eine solche in Aromaten sich ganz unterschiedlich verhielt. Während aufgrund der "Cyclohexatrienformulierung" des Benzols zu erwarten gewesen wäre, daß das Benzol als stark ungesättigte Verbindung extrem hohe Bereitschaft zu Additionsreaktionen zeigte, lagen die Verhältnisse in Wirklichkeit genau anders herum: Benzol ging die für offenkettige Diene und Triene so typischen Additionsreaktionen an der Doppelbindung nur unter ganz besonderen Bedingungen ein und reagierte, wenn überhaupt, eher unter Substitution!⁵³⁾ Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung der Benzoltheorie waren deshalb die für aromatische Systeme so charakteristischen **Substitutionsreaktionen** auch in großer Zahl beschrieben, während nur ganz vereinzelt **Additionsreaktionen** bekannt waren⁵⁴⁾. Eine dieser wenigen war z.B. die von Eilhard Mitscherlich (1794-1863) im Jahre 1835 beobachtete, durch UV-Licht katalysierte Addi-

tion von Chlor (bzw. Brom) an Benzol⁵⁵⁾; eine andere die von einem Kolbe-Schüler studierte Bildung der "Hydrobenzoesäure" durch Addition von Wasserstoff an Benzoessäure⁵⁶⁾. Solche Additionsreaktionen sprachen, auch wenn sie zahlenmäßig im Vergleich zu den Substitutionsreaktionen kaum ins Gewicht fielen, eindeutig für das Vorhandensein von drei Doppelbindungen in Benzolderivaten, zumal man feststellte, daß auffallenderweise immer nur zwei, vier oder sechs einwertige Atome addiert wurden, niemals jedoch ein ungerade Anzahl und auch niemals mehr als sechs. Ganz in diesem Sinne bezog sich Graebe bei späteren Auseinandersetzungen um die "richtige" Strukturformel des Benzols immer auf die von ihm so gut studierten aromatischen Additionsreaktionen und führte sie als Argument für Kekulé's Schreibweise ins Feld⁵⁷⁾. Einer seiner Einwände gegen die von Ladenburg (Abb. 25) und anderen entwickelten Alternativformeln, die ja bewußt auf die Formulierung von Doppelbindungen verzichteten, bestand also in dem Hinweis, daß keine dieser Varianten eine plausible Erklärung auf die Frage nach dem Ablauf von Additionsreaktionen an aromatischen Systemen zu bieten hätte:

"... unseren augenblicklichen Kenntnissen nach, [darf] keine der abgeänderten Formeln des Benzols derjenigen, der Kekulé von Anfang an den Vorzug gab, als gleichberechtigt an die Seite gestellt werden ..., da keine ausser dieser allein sicher festgestellten Thatsachen in gleichem Maasse Rechnung trägt. Die Bildung und das Verhalten der Additionsproducte scheinen mir sich nur bei Annahme der abwechselnd einfachen und doppelten Bindung ungezwungen erklären zu lassen. Für mich ist daher diese Formel kein unbewiesenes Bild der Kekulé'schen Theorie, sondern der vollständigste und richtigste Ausdruck derselben ..."⁵⁸⁾

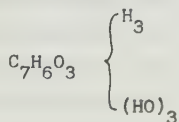
Die Untersuchungen über die Additionsreaktionen an Aromaten lieferten der damaligen Theoriediskussion also zweifellos sehr wichtige Argumente an die Hand, warfen aber zugleich neue Probleme auf, deren Klärung dank verfeinerter physikalischer Meßmethoden zum großen Teil aber erst in unserem Jahrhundert gelang. Natürlich mußte zu einer Zeit, in der der Begriff der "Resonanzstabilisierung" noch nicht geprägt war, völlig unerklärlich bleiben, warum eigentlich die "Additionsprodukte" des Benzols in aller Regel so wenig stabile Verbindungen waren. Ein Zitat aus einer der Graebeschen Abhandlungen zeigt aber, daß die unterschiedliche Stabilität von Aromaten einerseits und ihren "Additionsprodukten" andererseits ein Sachverhalt war, den man schon 1867 als auffallend und hervorhebenswert registriert hatte:

"Obgleich das Benzol und seine Derivate im Allgemeinen den Character gesättigter Verbindungen tragen, so besitzen sie doch die Fähigkeit, sich mit zwei, vier oder sechs einwerthigen Elementen oder Atomgruppen zu verbinden. Es bilden sich infolge dieser Vereinigung die s.g. Additionsproducte der aromati-

schen Reihe, welche alle die gemeinsame Eigenschaft besitzen, sich mehr oder weniger leicht wieder in Körper vom Benzoltypus zu verwandeln, also noch in naher Beziehung zu den aromatischen Verbindungen stehen."⁵⁹⁾

Als diese Bemerkung veröffentlicht wurde, war die Chemie der heute mit dem Terminus "Cycloaliphaten" bezeichneten Verbindungen – damals sprach man von "Additionsprodukten der aromatischen Reihe" – noch völliges Neuland. Bei dem Versuch, verallgemeinernde Aussagen über die Synthesebedingungen dieser "Additionsprodukte" zu formulieren oder sich gar an Mutmaßungen über ihre Konstitution zu wagen, stellte sich als Hindernis immer wieder der Umstand in den Weg, daß erst so wenige Additionsverbindungen des Benzols beschrieben worden waren. Es ging also zunächst einmal nur darum, weitere in diese Substanzklasse gehörende Verbindungen aufzufinden und als solche zu erkennen.

Einen wichtigen Fund konnte in diesem Zusammenhang Graebe für sich verbuchen. Im Rahmen seiner Untersuchungen über die Hydroxybenzoesäuren war er, "wie es so häufig beim Ausführen einer Arbeit geschieht, vom einen auf das andere gekommen"⁶⁰⁾ und hatte auch die Chinasäure (1,3,4,5-Tetrahydroxycyclohexancarbonsäure-(1))⁶¹⁾ "malträtirt", eine Verbindung, die 1790 aus der Chinarinde isoliert worden war und die Chemiker in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts immer wieder zu Experimenten gereizt hatte. Graebe war allerdings der erste, dem auffiel, daß die Chinasäure bei den verschiedensten Reaktionen bevorzugt in Benzoessäure oder ein anderes Benzolderivat übergang, was ihn einen "nahen Zusammenhang zwischen der Chinasäure und der aromatischen Reihe" vermuten ließ⁶²⁾. Mit der an die Typentheorie anklingenden Formelschreibweise, die er in seinem Aufsatz aus dem Jahre 1866 verwandte



Chinasäure

wollte er ausdrücklich noch "keine Ansicht über die Art, wie die Elemente gruppiert sind"⁶³⁾, ausgesprochen haben, sagte allerdings im gleichen Atemzug, daß die Chinasäure für ihn "eine Benzoessäure ist, mit welcher sich sechs Verwandtschaftseinheiten in loser Weise verbunden haben"⁶⁴⁾. Obwohl im folgenden noch auf die Vorstellungen über den Bindungszustand innerhalb der "Additionsprodukte" zurückzukommen sein wird, sei hier schon vorweggenommen, daß die oben zitierte Graebesche Auffassung nach damaliger Diktion nichts anderes bedeutete, als daß er die Chinasäure für ein solches "Additionsprodukt der aromatischen Reihe" hielt.

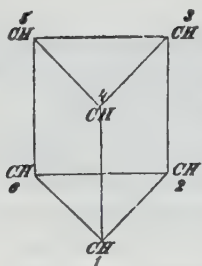
Obwohl Graebe damit die noch kleine Gruppe der Cycloaliphaten um ein weiteres Glied bereichert hatte, blieb seine Chinasäure-Untersuchung noch für einige Zeit etwas vereinzelt im Raume stehen: Da weitere Polyhydroxycyclohexancarbonsäure-Derivate in den Jahren nach 1866 nicht bekannt wurden und man zunächst nicht recht wußte, wie und wo man die Chinasäure einzuordnen hatte, gab diese Arbeit der Forschung zunächst keine nennenswerten Impulse. Was die Kenntnis der "Additionsprodukte des Benzols" dagegen entscheidend voranbrachte, waren die ebenfalls im Jahre 1866 begonnenen, später so berühmt gewordenen Untersuchungen Baeyers über die Mellitsäure (Benzolhexacarbonsäure)⁶⁵⁾, eine Verbindung, die aus einem in Braunkohle vorkommenden Mineral namens Honigstein isoliert werden kann. Die interessante Mellitsäure erkannte Baeyer als erster als Benzolhexacarbonsäure und schrieb seinem Freund und ehemaligen Lehrer Kekulé darüber:

"Mellitsäure ist: $C_6(CO \cdot HO)_6$, eine 6basische Säure, ich schicke Ihnen Akademieabdruck von November. Giebt mit Naamalgam $C_6H_6(COHO)_6$, 6fach carboxyliertes Benzol und 6fach carboxyliertes C_6H_{12} , is das nich nett. Für Ihr Lehrbuch können Sie das verwenden, die Reihe der aromatischen Säuren ist jetzt vollendet, sonst aber bitte sagen Sie Niemandem etwas davon, und lassen Sie auch nicht über das Capitel arbeiten, da ich es jetzt von allen Seiten in Angriff nehme."⁶⁶⁾

Mit dem Studium der Mellitsäure hatte sich auf einen Schlag ein riesiges Untersuchungsgebiet aufgetan, welches allerdings so umfangreich war, daß es selbst die Schaffenskraft eines Mannes wie Baeyer überforderte. Dieser sah sich deswegen genötigt, einige spezielle Fragen von seinen Mitarbeitern, unter anderem von Graebe, bearbeiten zu lassen. Durch die Entdeckung, daß aus der Mellitsäure Schritt für Schritt eine lückenlose Folge von nur teilweise carboxylierten Benzolderivaten gewonnen werden konnte, die sich ihrerseits durch Behandlung mit Natriumamalgam zu "hydroaromatischen Verbindungen" hydrieren ließen, hatte Baeyer den Fundus der damals bekannten "Additionsprodukte" gleich um mehrere Beispiele erweitert. Von Vorteil dabei war, daß alle diese Neufunde aufgrund ihrer Genese verwandt, d.h. untereinander korrelierbar waren und nicht so verloren dastanden wie Graebes Chinasäure. Während Baeyer selbst zunächst die carboxylreichen Benzolcarbonsäuren und deren Hydrierungsprodukte "in Angriff nahm"⁶⁷⁾, beschäftigte sich Graebe ausführlich mit dem zweifach carboxylierten Derivat, der Phthalsäure⁶⁸⁾ (Benzol-1,2-dicarbonsäure). Daß er dieses Thema nicht aus eigenen Stücken, sondern im Auftrage seines Lehrers bearbeitete, geht aus folgender Äußerung Baeyers hervor, die abermals belegt, wie sehr Graebes Berliner Arbeiten in das Forschungsprogramm Baeyers eingebettet waren:

"Als Kekulé im Jahre 1865 seine Benzolformel entwickelt hatte, kam ich auf den Gedanken, die Richtigkeit derselben durch Reduktion der Phthalsäure zu prüfen, welche sich dabei nach Kekulé's Theorie wie Fumarsäure verhalten mußte. Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß Natriumamalgam auf Phthalsäure schon in der Kälte einwirkt, gab ich dies Thema dem Praktikanten Born zur weiteren Bearbeitung, der aber damit nicht zustande kam. Anderweitig hinreichend beschäftigt, bat ich Graebe, der durch seine Studien über Chinasäure Interesse für die hydroaromatischen Körper gewonnen hatte, die Sache in die Hand zu nehmen, und so entstand die Abhandlung von Graebe und Born über die Hydrophthalsäure."⁶⁹⁾

Die hier erwähnte Untersuchung über die Hydrophthalsäure hat in der Chemiegeschichte in mehrfacher Hinsicht eine wichtige Rolle gespielt: In dieser Veröffentlichung ist unter anderem eine bemerkenswerte Schlußfolgerung über die Konstitution der Phthalsäure zu finden, auf die sich viele spätere Ermittlungen über die Stellung der Substituenten am Benzolkern stützen sollten: Aus der Tatsache, daß nur bei der Phthalsäure eine Anhydridbildung auftrat, nicht aber bei der isomeren Terephthalsäure – das dritte Isomere, die Isophthalsäure, war damals noch nicht bekannt –, schloß Graebe nämlich völlig zu Recht, "daß in der Phthalsäure die beiden Carboxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind"⁷⁰⁾. Graebes Beweisführung läßt gewisse Vorstellungen über die Anordnung der funktionellen Gruppen im dreidimensionalen Raum erkennen. Er ging damit, wenn auch unbewußt, über die klassisch organisch-chemische Strukturchemie hinaus⁷¹⁾, die der räumlichen Anordnung der Atome zunächst ja noch keinerlei Beachtung zollte. Ganz offensichtlich nahm er in dieser 1867 publizierten Untersuchung also schon einige Argumente vorweg, die der allgemein als "Begründer der Stereochemie" gefeierte van't Hoff im Jahre 1875 ebenfalls heranzog, als er seine Betrachtungen über die Isomerie von Malein- und Fumarsäure darlegte⁷²⁾. Erwähnenswert ist weiterhin, daß Graebe 1871 auf seine eben genannte Hydrophthalsäurearbeit zurückgriff, um die Kekulé'sche Benzolformel zu verteidigen⁷³⁾, insbesondere gegenüber der von Ladenburg vorgeschlagenen Prismenformel (Abb. 25). Er wies nämlich darauf hin, daß wohl Kekulé's, nicht aber Ladenburg's Formulierung erklären könne, warum ausgerechnet immer nur die 1,2-Dicarbonsäure des Benzols eine auffallende Tendenz zur Bildung eines inneren Anhydrides zeigte, während ähnliches bei den 1,3- oder 1,4-dicarboxylierten Benzolderivaten ja bekanntlich nie hätte beobachtet werden können. Wenn man sich das Bild der Ladenburg'schen Prismenformel vergegenwärtigt und sich ferner klarmacht, daß Graebe selbst schon 1869 die absolute Stellung der Substituenten in den isomeren Benzoldicarbonsäuren derart festgelegt hatte, daß fortan die Phthalsäure allgemein als 1,2-, die Isophthalsäure als 1,3- und die Terephthalsäure als 1,4-Derivat betrachtet wurde⁷⁴⁾, so wird man seinem Einwand gegen die Prismenformel ohne jede Einschränkung beipflichten müssen:



"Wie Born und ich früher hervorgehoben haben, lässt sich die Thatsache, dass die Phtalsäure leicht ein Anhydrid liefert, aus Isophtalsäure und Terephtalsäure dagegen das entsprechende Derivat nicht erhalten werden konnte, ungezwungen nach der Kekulé'schen Formel erklären, da diese nur in der Phtalsäure eine benachbarte Stellung der Carboxyle annimmt. Nach der prismatischen Formel ist es nicht zu verstehen, warum Phtalsäure und Terephtalsäure in dieser Beziehung sich vollkommen verschieden verhalten, während in beiden die Carboxyle mit direct zusammenhängenden Kohlenstoffatomen verbunden sind."⁷⁵⁾

Obwohl diese von Graebe geäußerte Kritik an der Prismenformel durchaus ihre Berechtigung hatte, bewirkte sie doch nicht, daß Ladenburgs Modell in der weiteren Diskussion um das Benzolproblem fortan nicht mehr berücksichtigt worden wäre. Erst Baeyer gelang es, Ladenburgs Prismenformel in einem klug konzipierten und sehr umfassend geführten Beweisgang endgültig ad absurdum zu führen. Auf Baeyers Argumentation, die kürzlich in einem Übersichtsartikel mustergültig rekonstruiert und zusammengefaßt wurde⁷⁶⁾, wollen wir nicht im einzelnen eingehen. Hier genügt der Hinweis, daß sich Graebes Berliner Lehrer bei der Widerlegung der Prismenformel vor allem auf den Befund stützte, daß bestimmte Übergänge zwischen Cyclohexan- und Benzolderivaten zu Unstimmigkeiten führten, solange man an Ladenburgs Vorstellungen festhielt. Im Rahmen der Debatte um das Benzolproblem sollten die von Graebe begonnenen und später von Baeyer weitergeführten Untersuchungen über die Additionsreaktionen an aromatischen Systemen also noch eine ganz zentrale Rolle spielen. Nachdem wir so den theoretischen Stellenwert dieses Themenkomplexes abgesteckt haben, wollen wir aber ganz konkret danach fragen, wie sich Graebe und seine Zeitgenossen eigentlich die Konstitution der aus dem Benzol entstehenden Additionsprodukte, d.h. also der Cycloaliphaten, vorstellten.

9.5.1. Kekulé's Vorstellungen über die Konstitution alicyclischer Verbindungen

Wie ein Blick in den zweiten, 1866 erschienenen Band des berühmten Kekulé'schen Lehrbuches zeigt, hatten Kekulé's Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen mit unseren heutigen Erkenntnissen wenig gemein. Während die Benzoltheorie 1865 zumindest in die Chemie der Aromaten eine gewisse Ordnung gebracht hatte, tappte man bezüglich der Cycloaliphaten noch lange Jahre im Dunkeln. Die Tatsache, daß in Kekulé's Lehrbuch mehrfach recht widersprüchliche und zudem unscharf formulierte Aussa-

gen über die Beziehungen zwischen Aromaten und Cycloaliphaten zu finden sind⁷⁷⁾, macht es nicht leicht, seine Vorstellungen zu paraphrasieren. Zumindest schienen Kekulé Übergänge zwischen aromatischen und cycloaliphatischen Verbindungen "wenig wahrscheinlich"⁷⁸⁾, wenn auch theoretisch immerhin mit der Annahme erklärbar, daß sich im Verlaufe der Additionsreaktion "die Kohlenstoffatome gewissermaßen auseinander schoben"⁷⁹⁾. Im nachfolgend wiedergegebenen Zitat illustrierte er seine Vorstellungen nicht an einer der damals schon bekannten Additionsreaktionen des Benzols, sondern an einem hypothetischen Gedankenexperiment: der zu jener Zeit in der Praxis noch nicht realisierten Hydrierung des Aromaten Benzol (C_6H_6) zum alicyclischen "Hexylen" (C_6H_{12} , d.h. Cyclohexan) bis hin zum aliphatischen "Hexylwasserstoff" (C_6H_{14} , d.h. Hexan). Die reichlich schwammige Formulierung vom "Auseinanderschieben der Kohlenstoffatome" scheint darauf hinzudeuten, als habe Kekulé sich die schrittweise Addition von Wasserstoff bereits mit einer Sprengung der aromatischen Doppelbindungen erklärt. Leider läßt sich eine entsprechende Andeutung nur in diesem einen Zitat finden:

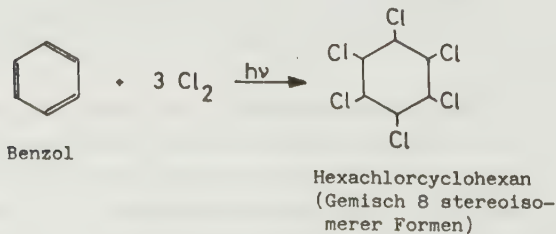
"Die Theorie nimmt an, die Kohlenstoffatome seien im Benzol in ganz anderer Weise gebunden als in den Kohlenwasserstoffen und überhaupt allen Substanzen aus der Klasse der Fettkörper. Sie läßt dadurch Uebergänge aus einer Körpergruppe in die andere als wenig wahrscheinlich erscheinen; aber sie erklärt sie dennoch nicht grade für unmöglich. Man kann sich immerhin denken, dass dem Benzol durch irgend eine Reaction Wasserstoff zugeführt werde, und dass sich dabei die Kohlenstoffatome gewissermassen auseinander schoben, so dass schliesslich Hexylen: C_6H_{12} und selbst Hexylwasserstoff: C_6H_{14} gebildet würde. Eine Metamorphose in umgekehrtem Sinn scheint noch weniger wahrscheinlich; wenn es gelingt dem Hexylwasserstoff, oder dem Hexylen, soviel Wasserstoff zu entziehen, dass ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_6 entsteht; oder wenn es gelingt zwei Moleküle C_3H_4 oder C_3H_4 unter Austritt von Wasserstoff zu einem Körper von der Formel C_6H_6 zu vereinigen, so wird die so dargestellte Verbindung vielleicht mit dem Benzol nur isomer, aber nicht identisch sein. Die Möglichkeit der Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Substanzen aus der Klasse der Fettkörper kann zwar nicht grade für unmöglich gehalten werden; aber es wird ein eigenthümliches Zusammentreffen von Umständen, oder eine ganz besonders scharfsinnig gewählte Reaction dazu nöthig sein, wenn grade diejenige Verdichtung der Kohlenstoffatome hervorgebracht werden soll, welche die aromatischen Verbindungen oder den ihnen gemeinschaftlichen Kern charakterisirt."⁸⁰⁾

Alle weiteren Textstellen, in denen Kekulé auf die Bindungsverhältnisse in den Additionsprodukten einging, lassen sich allerdings nur so interpretieren, als habe er sich die Bindung der im Verlaufe der Additionsreaktion hinzugetretenen Atome (z.B. Wasserstoff, Chlor, Brom) nicht über die vierte Valenz der Kohlenstoffatome des aromatischen Eduktes vorgestellt (nach moderner Terminologie also als kovalente Bindung), sondern andersartige, über eine gewisse Distanz wirkende "Anziehungskräfte" angenommen⁸¹⁾. Vom Aufbrechen der aromatischen Doppelbindungen ist auch nicht andeutungsweise die Rede:

"Ueber die Ursache der Entstehung solcher additioneller Verbindungen kann man sich, nach allgemein-theoretischen Betrachtungen ... folgende Vorstellung machen. In einem geschlossenen Molecül sind die Atome untereinander in der Weise gebunden, dass der Atomigkeit aller Genüge geleistet ist. Dabei übt aber jedes einzelne Atom nicht nur auf diejenigen Atome, mit welchen es direct verbunden ist, seine anziehende Kraft aus, es wirkt vielmehr auf alle benachbarten Atome, mögen diese demselben Atomsystem (Molecül) zugehören, oder mögen sie ausserhalb des Atomsystems in seine Nähe gelangen. Diese Anziehung der Atome veranlasst häufig, dass ein Atomsystem ein zweites Atomsystem so anzieht, dass beide ein complicirteres System, eine Molecular-aneinanderlagerung, bilden. Die Existenz solcher additioneller Verbindungen wurde früher schon mehrfach erwähnt, und es wurde schon hervorgehoben, dass ihre Bildung häufig der Entstehung wahrer Umwandlungsproducte als Zwischenstadium vorausgeht. Dass ein gegebenes Molecül mit gewissen Substanzen leichter additionelle Verbindungen zu erzeugen im Stande ist als mit andern, hat seinen Grund in der chemischen Natur, resp. specifischen Anziehung der Atome, welche die Molecularaneinanderlagerung veranlassen."⁸²⁾

Ganz offensichtlich orientierte sich Graebe an diesem Abschnitt aus dem Kekulé'schen Lehrbuch, als er die Chinasäure als Benzoessäure bezeichnete, "mit welcher sich sechs Verwandtschaftseinheiten in loser Weise verbunden haben"⁸²⁾. Diese Formulierung machte nach damaligen Gepflogenheiten unmißverständlich klar, daß er die Verbindung für ein "Additionsprodukt" einer Benzolmonocarbonsäure hielt.

Aus den beiden oben wiedergegebenen Zitaten ist herauszuhören, daß Kekulé die wenigen damals bekannten Cycloaliphaten im Grunde **nicht** in das fragliche **Übergangsfeld** zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen einordnete, sondern sie eher für eine besondere Spielart von **aromatischen** (!) Substanzen hielt. Dieser Eindruck bestätigt sich an der Stelle, an der Kekulé am Beispiel der von Mitscherlich beschriebenen Addition von Chlor an Benzol seine Vorstellungen über die Konstitution des entstehenden "Benzolchlorürs" (de facto ein Gemisch isomerer Hexacyclohexane) entwickelte. Nach heutiger Diktion bezog er sich also auf folgende Radikalreaktion:



Kekulé sah zwei Alternativen für die Konstitution des Reaktionsproduktes, die allerdings in einem sehr wichtigen Punkt übereinstimmten: nach beiden Auffassungen sollte im Hexachlorcyclohexan $C_6H_6Cl_6$ noch in irgendeiner Form der **aromatische Kern** des Ausgangsproduktes Benzol erhalten sein. Diese "fixe Idee" ergab sich folgerichtig aus einem Postulat der Benzoltheorie, das in Kekulé's eigenen Worten folgendermaßen lautete und uns später⁸⁴⁾ noch einmal begegnen wird, da es sich mehrfach als folgenschweres Erkenntnishindernis erweisen sollte:

"Alle Umwandlungsproducte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit; sie gehören selbst der Gruppe der aromatischen Substanzen an. Bei tiefer eingreifenden Reactionen wird zwar häufig ein Theil der Kohlenstoffatome, in Form einer Verbindung aus der Klasse der Fettkörper eliminirt, aber das Hauptproduct ist stets aromatisch, und es enthält mindestens sechs Atome Kohlenstoff (Benzol, Chinon, Chloranil, Phenol, Oxyphensäure, Pikrinsäure etc.). Die Zersetzung hält bei Bildung dieser Producte⁸⁵⁾ ein, wenn nicht vollständige Zerstörung der organischen Gruppe stattfindet."

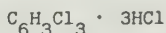
Von der Vorstellung einer "Molekularaneinanderlagerung" im Sinne des vorletzten Zitates ausgehend, stellte Kekulé folgende Alternativen für die Konstitution des Hexachlorcyclohexans zur Diskussion.

- 1) Nach der ersten Variante, die Kekulé persönlich für die wahrscheinlichere hielt, sollte das von Mitscherlich beobachtete Reaktionsprodukt als "directe Addition des unveränderten Kohlenwasserstoffs mit Chlor"⁸⁶⁾ aufzufassen sein, also als "Benzol-hexachlorid"



Nomenklatur und Formelschreibweise ließen, wie schon angedeutet, erkennen, daß Kekulé im Hexachlorcyclohexan fälschlicherweise einen intakten Benzolkern annahm. Diese Vorstellung entwickelte er allerdings keineswegs aus purer Willkür, sondern wollte damit durchaus experimentellen Befunden gerecht werden, namentlich der Tatsache, daß das Cyclohexanderivat einerseits leicht aus Benzol synthetisiert werden konnte, andererseits aber auch leicht wieder in (substituierte) Benzolderivate zerfiel.

- 2) Nach der zweiten, von Kekulé selbst weniger bevorzugten Variante "fände zunächst Substitution statt und gebildete Salzsäure ... bliebe additionell mit dem erzeugten Substitutionsprodukt vereinigt"⁸⁷⁾. Mitscherlichs "Benzolchlorür" wäre demnach als "salzsaures Trichlorbenzol"



aufzufassen, d.h. als eine Art "Molekülverbindung" zwischen Trichlorbenzol und Salzsäure. Auch diese etwas abenteuerlich anmutende Vorstellung war nicht völlig aus der Luft gegriffen: Um einer typischen Reaktion des Hexachlorcyclohexans Rechnung zu tragen, nämlich dessen leicht zu bewerkstellenden Zerfall in Salzsäure und Mono-, Di- oder Trichlorbenzole, implizierte auch sie das Vorhandensein eines aromatischen (chlorsubstituierten) Kerns im "Additionsprodukt".

9.5.2. Graebes Vorstellungen über die Konstitution hydroaromatischer Verbindungen

Im vorigen Abschnitt wurden Kekulé's Vorstellungen über die Konstitution der "Additionsprodukte" in ihrer ganzen Verworrenheit bewußt recht ausführlich geschildert. Nur vor diesem Hintergrund kann es gelingen, Graebes Beiträge zur Chemie hydroaromatischer Verbindungen einzuordnen und zu würdigen: Ihm gebührt nämlich das Verdienst, einige wesentliche Charakteristika alicyclischer Verbindungen erstmals richtig erfaßt und präzise formuliert zu haben; seine Hydrophthalsäure-Untersuchung lieferte zwar noch lange kein völlig korrektes Bild der cycloaliphatischen Verbindungen, aber immerhin ein klareres.

Bei dem Versuch, die Ergebnisse seiner Experimentalarbeit theoretisch zu interpretieren, stützte sich Graebe vor allem auf folgende Befunde:

- 1) Er hatte festgestellt, daß sich Phthalsäure $C_6H_4(COOH)_2$, die Dicarbonsäure des Benzols, durch Behandlung mit Natriumamalgam leicht in ihr Dihydrderivat, die zweibasische "Hydrophthalsäure" $C_6H_6(COOH)_2$, überführen ließ⁸⁸⁾. Auf dieser Stufe blieb die Reaktion, wie es schien, stehen, denn ein Tetra- oder gar Hexahydroprodukt konnte Graebe nicht isolieren⁸⁹⁾. Weiterhin fiel ihm auf, daß das Vorhandensein **zweier** Carboxylgruppen in der Phthalsäure die Reduktion zum Dihydroprodukt zu begünstigen schien, da das **monocarboxylierte** Benzolderivat, die Benzoesäure, bzw. deren Abkömmlinge, die Salicyl- und die Methylsalicylsäure, unter den gleichen Bedingungen nur schwer, und das **unsubstituierte** Benzol sogar überhaupt nicht reagierten:

"Berücksichtigt man ferner, daß es bis jetzt überhaupt nicht gelungen ist, an das Benzol oder ein Derivat desselben, in dem kein Carboxyl vorhanden ist, Wasserstoff zu addieren, so gelangt man zur Ansicht, daß die beiden Carboxylgruppen die Anlagerung der Wasserstoffatome befördern. Vielleicht treten die letzteren, da sich gerade zwei Atome addieren, an die Kohlenstoff-⁹⁰⁾fe, mit denen die Carboxyle verbunden sind."

2) Die Dihydrophthalsäure erwies sich, wie Graebe beobachten konnte, als recht unbeständig und zeigte die Tendenz, wieder in ein aromatisches System (z.B. Benzol, Benzoessäure und andere Benzolderivate) Überzugehen⁹¹⁾. Das verlangte nach einer Erklärung, zumal die große Bevorzugung des aromatischen Systems ja auch schon bei anderen "Additionsprodukten" (z.B. beim Mitscherlich'schen "Benzolchlorür") aufgefallen war.

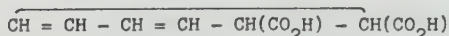
Kekulé's Auffassung, nach der die "Additionsprodukte" als mehr oder weniger fest gefügte "Molekularaneinanderlagerungen" zwischen einem intakten aromatischen System und dem jeweils zu addierenden Agens betrachtet wurden, versuchte Graebe zunächst ganz schematisch auf das Beispiel "seiner" Hydrophthalsäure zu übertragen. Sich fast sklavisches an dieses Bild klammernd, schrieb er dem von ihm hochverehrten Kekulé:

"Eine klare Vorstellung über die Lagerung der Atome in der Hydrophthalsäure und über die Additionsprodukte der aromatischen Verbindungen überhaupt habe ich mir noch nicht bilden können. Mir scheint es aber als sehr wahrscheinlich, daß die innige Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome in denselben noch in der Art erhalten ist wie im Benzol. Ich denke mir, daß in Folge dieser innigen Aneinanderlagerung jedes Kohlenstoffatom des Benzols nur eine Verwandtschaftseinheit mit Energie binden kann, aber noch die Fähigkeit besitzt⁹²⁾, eine zweite in viel schwächerem Masse anzuziehen, ähnlich wie der Stickstoff drei einatomige Elemente stärker bindet, wie das vierte & fünfte."

Erst im Verlaufe des Jahres 1867 löste sich Graebe von der Vorstellung der "Molekularaneinanderlagerung", die ihm zu wenig Konkretes "über die Art, wie die Atome untereinander zusammenhängen"⁹³⁾, auszusagen schien. Stattdessen bevorzugte er nun eine Hypothese, die Kekulé mit seiner oben zitierten Formulierung vom "Auseinanderschieben der Kohlenstoffatome" zwar vage angedeutet, aber nicht weiter ausgeführt hatte: Es war Graebe, der erstmals in aller Deutlichkeit davon sprach, daß die Additionsprodukte aromatischer Verbindungen durch die Sprengung der Doppelbindungen im Edukt zustandekommen. Im gleichen Zusammenhang wies er zum ersten Mal expressis verbis darauf hin, daß das carbocyclische Ringsystem in den Additionsprodukten erhalten bleibt:

"Nimmt man an, daß für die aromatischen Verbindungen überhaupt der geschlossene Ring das Wesentlichste ist, und daß in den Additionsproducten diese ringförmige Bindung erhalten bleibt, indem durch den Zutritt von zwei, vier oder sechs Verwandtschaftseinheiten zum aromatischen Kern nur die doppelte Bindung von eben so viel Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt wird, so kann möglicherweise deshalb der leichte Uebergang der Additionsprodukte in Körper vom Benzoltypus erfolgen, weil bei dieser ringförmigen Bindung von sechs Kohlenstoffatomen die Art der Lagerung der letzteren, wie sie nach Kekulé im Benzol anzunehmen ist, einen stabileren Character trägt, als die weniger innige der Additionsprodukte. Hiermit steht auch im Einklang, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, mehr wie sechs Valenzen zum Benzoltypus zu addiren, während doch acht erforderlich sind, um die doppelte Bindung und die ringförmige Schließung zu lösen."⁹⁴⁾

Für Graebe war diese Ansicht "die einzige, welche gestattet, sich eine bestimmte Idee über die Lagerung der Atome in den Additionsproducten zu machen, und die zugleich eine Erklärung für die Beziehungen derselben zum Benzol giebt"⁹⁵⁾. Schon 1867 veranschaulichte er seine Auffassung über die Konstitution der "Additionsprodukte" mit Hilfe von Strukturformeln, die die Zusammenhänge - aber auch die Unterschiede - zwischen Benzol und seinen "Additionsprodukten" graphisch unmißverständlich zum Ausdruck brachten. Er gab in diesem Zusammenhang die erste Strukturformel für die "Hydrophthalsäure" an:



und illustrierte wenig später die schrittweise Addition von Chlor an Benzol mit folgender Formelreihe:

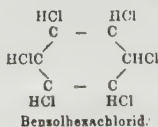
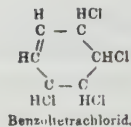
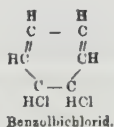
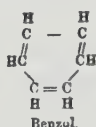


Abb. 27: Den stufenartigen Übergang des Benzols in cycloaliphatische Derivate erläuterte Graebe mit diesen Formelbildern. Aus: **Graebe (18681)**, S. 68.

Graebe ging sogar noch einen Abstraktionsgrad weiter und leitete die Di-, Tetra- und Hexaadditionsprodukte des Benzols von drei - damals realiter noch nicht isolierten und daher von Graebe rein hypothetisch postulierten - Kohlenwasserstoffen ab: dem "Benzolen" C_6H_{12} (Cyclohexan, Hexahydrobenzol), dem "Benzolin" C_6H_{10} (Cyclohexen, Tetrahydrobenzol) und dem "Benzolon" C_6H_8 (Cyclohexadien, Dihydrobenzol)⁹⁶⁾. Mit all diesen Betrachtungen hatte Graebe also in der Tat einige wesentliche Charakteristika der "Additionsprodukte" erstmals völlig richtig erfaßt. Ein Irrtum unterlief ihm allerdings bei dem Versuch, die "Additionsprodukte" in das Kekulé'sche System der Kohlenstoffverbindungen einzuordnen: Im Einklang mit dem bereits zitierten Postulat der Benzoltheorie, nach dem "alle Umwandlungsproducte aromatischer Substanzen ... selbst der Gruppe der aromatischen Substanzen angehören"⁹⁷⁾ sollten, hielt er die alicyclischen Verbindungen, die ja immer aus aromatischen Substanzen gewonnen worden waren, nämlich für Aromaten! Natürlich kam Graebe dadurch ein wenig mit Kekulé's Benzoltheorie in Konflikt, nach der eine Substanz nur dann als aroma-

tisch zu gelten hatte, wenn sie einen "Kern" von sechs zu einem Ring geschlossenen Kohlenstoffatomen enthielt und diese ihrerseits durch alternierende Doppel- und Einfachbindungen verknüpft waren: Ihm war durchaus bewußt, daß im Falle der "Additionsprodukte" nur das erste der Kekulé'schen Kriterien erfüllt war, nicht aber das zweite. Da er aber fest davon überzeugt war, es bei den "Additionsverbindungen" mit Aromaten zu tun zu haben und diesen Zusammenhang partout beweisen wollte, griff Graebe zu einem Trick: er schob den beiden, von Kekulé formulierten Kennzeichen einer aromatischen Substanz einfach eine Rangfolge unter und erhob die Existenz eines zyklischen Ringsystems zum Hauptkriterium der Aromatizität, während er die Wechselfolge von Einfach- und Doppelbindungen als sekundär einstufte.

"Diese Anschauungsweise steht mit der Kekulé'schen Theorie der aromatischen Verbindungen durchaus nicht im Widerspruch; sie dehnt dieselbe nur auf Substanzen aus, auf die sie Kekulé bisher nicht angewandt hat, und betrachtet in Folge dessen nicht die abwechselnd einfache und doppelte Bindung der sechs Kohlenstoffatome unter einander, sondern das ringförmige Zusammenhängen derselben als das eigentliche Wesen der aromatischen Verbindungen. Ich rechne deshalb auch die Additionsproducte, in denen ... die doppelte Bindung nicht mehr oder nur noch ein- oder zweimal vorkommt, zu denselben, betrachte dagegen die Derivate der offenen Kette ... als nicht mehr zu denselben gehörend." ⁹⁸⁾

Diese Gewichtung der Kekulé'schen Kriterien rechtfertigte er eventuellen Kritikern gegenüber wie folgt:

"Hierdurch wird keine bisher zu der aromatischen Gruppe hinzugerechnete Verbindung aus derselben ausgeschlossen... . Diese Anschauungsweise dehnt im Gegenteil den Begriff aromatisch auf Verbindungen aus, über deren Stellung im System man bisher unklar war, wie z.B. auf die Chinasäure $C_6H_7(OH)_4(CO_2H)$ Sie hält aber daran fest, daß der geschlossene Ring von sechs Kohlenstoffatomen für die aromatischen Verbindungen charakteristisch ist, und daß daher dieser Name eine ganz bestimmte und scharf begrenzte Körperklasse bezeichnet." ⁹⁹⁾

Auf die Idee, feiner zu differenzieren und die Cycloaliphaten als eigenständige Gruppe zwischen die "Fettkörper" (Aliphaten) und die Aromaten zu stellen, konnte Graebe damals vermutlich aus zwei Gründen nicht kommen: Zum einen bestand 1868 wohl noch keinerlei Notwendigkeit, für ein paar "Additionsprodukte", die im bisherigen System der Kohlenstoffverbindungen nicht recht einzuordnen waren, gleich eine neue Verbindungsklasse zu definieren. Zum anderen dürfte jedes Postulat der Benzoltheorie für Graebe zu eingängig gewesen sein, als daß er sich veranlaßt gesehen hätte, auch nur ein einziges davon in Frage zu stellen. Unter diesen Gegebenheiten war die Konstruktion einer Prioritäten-

folge innerhalb der Kekulé'schen Postulate sicherlich der eleganteste Lösungsweg, denn nur so konnte er Kekulé's Hypothese in **allen** ihren Punkten Rechnung tragen.

9.5.3. Stellenwert und Bedeutung der Graebeschen Untersuchungen Über die "Additionsprodukte" der aromatischen Verbindungen

Graebes Untersuchungen über die alicyclischen Verbindungen waren seinerzeit aus rein wissenschaftlichem Interesse am Benzolproblem aufgegriffen worden und hatten - zumindest bevor der Aufschwung der Terpenchemie und damit einhergehend die Entwicklung der Parfum- und Riechstoffindustrie begann¹⁰⁰⁾ - ausschließlich Bedeutung für die theoretische Chemie. Den Anstoß zur Bearbeitung dieses Themas hatte Graebe eindeutig Baeyer zu verdanken, und so war es denn auch Baeyer, der die von seinem Schüler begonnenen Studien weiterführte, also dort anknüpfte, wo Graebe aufgehört hatte. Graebe selbst beschäftigte sich nach 1869 nur noch peripher mit der Chemie hydroaromatischer Verbindungen: zwar stützte er sich 1871, bei seiner Stellungnahme gegen die Ladenburgsche Prismenformel, hauptsächlich auf Befunde, die er im Rahmen seiner Studien über die Hydrophthalsäure erhalten hatte, doch nimmt diese eher theoretische Abhandlung über das Benzolproblem in Graebes wissenschaftlichem Gesamtœuvre eine gewisse Sonderstellung ein. Des weiteren ist nicht zu leugnen, daß Graebe im Verlaufe seiner späteren Arbeiten über aromatische und heteroaromatische Verbindungen des Steinkohlenteers immer auch deren Hydroderivate darzustellen versuchte - so war er es, der zum erstenmal die entsprechenden Reduktionsprodukte des Anthracens, Naphthalins, Phenanthrens, Carbazols usw. beschrieb¹⁰¹⁾ -, doch drängt sich bei der Lektüre der entsprechenden Abhandlungen der Eindruck auf, als hätte er sich bei den entsprechenden Syntheseversuchen weniger von abstrakten Fragestellungen leiten lassen als vielmehr von dem Bestreben, die neuen Verbindungen durch möglichst viele Derivate zu charakterisieren, unter anderem eben auch durch ihre Hydroderivate. Einem deutlich theoretisch motivierten Interesse folgte dagegen Baeyer, der direkt an Graebes Vorarbeiten anknüpfte, als er sich in den achtziger Jahren sehr intensiv mit der Hydrierung der Phthal- und Terephthalsäure zu beschäftigen begann. Diese unmittelbare Bezugnahme auf Graebes Studien gab Baeyer ganz offen zu:

"Da meine Zeit damals durch die Untersuchung der Mellithsäure sehr in Anspruch genommen war, verband ich mein damaliger Assistent Graebe mit Herrn Born zum Zwecke der weiteren Verfolgung des Gegenstandes und legte die Resultate seiner

Arbeit in der bekannten Abhandlung von Graebe und Born im Jahre 1867 nieder. Diese Untersuchung ruhte nun bis zum Jahre 1886, wo ich gelegentlich der Versuche über die Reduktion der Terephtalsäure dieselbe wieder aufnahm.¹⁰²⁾

Es ist hinlänglich bekannt, daß Baeyers Untersuchungen über die beiden eben genannten Benzoldicarbonensäuren und deren Reduktionsprodukte nicht nur zur Entdeckung der cis-trans-Isomerie bei Ringverbindungen führten¹⁰³⁾, sondern auch wichtige Rückschlüsse auf die Konstitution des Benzols zuließen: sie lieferten Baeyer die entscheidenden Argumente zur endgültigen Widerlegung der Ladenburgschen und der Clausschen Benzolformel an die Hand und führten ihn dazu, seinerseits eine "zentrische" Benzolformel aufzustellen¹⁰⁴⁾:



Abb. 28: Baeyers "zentrische" Benzolformel.

Aus: **Baeyer (1889)**, S. 285.

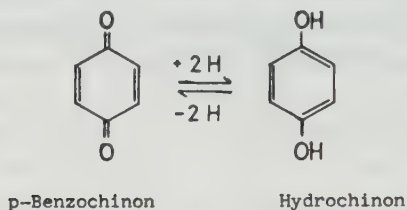
Baeyers Benzolformel versuchte der erstaunlichen Passivität der aromatischen Doppelbindungen dadurch Rechnung zu tragen, daß die sechs freien, durch die Ringverknüpfung nicht verbrauchten Valenzen des Benzols als nach innen gerichtet gedacht wurden, wo sie sich gegenseitig weitgehend paralysieren sollten¹⁰⁵⁾.

Nach dem Vorstehenden dürfte deutlich geworden sein, daß das Studium der aromatischen Additionsreaktionen in der Geschichte der Benzoltheorie eine ganz herausragende Rolle gespielt hat. Doch war derjenige, der die vielen Einzelbeobachtungen und -fakten in einen großen theoretischen Überbau einzufügen und einzuordnen wußte, nicht Graebe, sondern dessen Lehrer Baeyer.

9.6. Die Chinone

Aus dem bereits zitierten Brief Kekulé's an Baeyer vom November 1866¹⁰⁶⁾ geht hervor, daß Kekulé im Hinblick auf sein Lehrbuch besonders an der näheren Untersuchung der Chinone interessiert war¹⁰⁷⁾. Offenbar hatte sich Graebe bereit erklärt, einiges zu diesem Kapitel beizusteuern: Es ist zu vermuten, daß ihn dabei nicht nur die Tatsache gereizt haben dürfte, Kekulé einen Gefallen zu tun bzw. ein noch völlig unbeackertes Gebiet der Chemie zu erschließen; eine

Rolle wird wohl auch gespielt haben, daß es zwischen seiner schon abgeschlossenen Chinasäure-Untersuchung und dem neuen Thema durchaus Zusammenhänge gab, denn schließlich war das einfachste Chinon, das p-Benzochinon, 1838 bei der Oxidation von Chinasäure entdeckt worden¹⁰⁸⁾! De facto gab es sogar noch weitergehende Beziehungen zu dem von Graebe zuvor bearbeiteten Themenkomplex, doch muß betont werden, daß im Jahre 1866/67 noch niemand ahnen konnte, daß die Chinone als Diketoderivate des Cyclohexadiens



natürlich Derivate eines teilweise hydrierten Benzolringes, kurz, eines Hydroaromaten, waren! Graebe hatte es also unwissentlich wieder mit einer Substanz zu tun, die selbst kein Aromat war, doch sehr leicht in ein aromatisches System übergang. Man darf daher gespannt sein, ob er im Verlaufe seiner Untersuchungen an einen Punkt geriet, wo er in irgendeiner Form Analogien zwischen den ihm bereits bekannten Hydroaromaten und den noch so gut wie unerforschten Benzochinonen assoziierte.

9.6.1. Graebes Chinonformel

Als Graebe im Jahre 1866 mit seinen später so berühmt gewordenen Untersuchungen über die Substanzklasse der Chinone¹⁰⁹⁾ begann, waren einzelne Vertreter dieser Verbindungsklasse durchaus schon seit längerem bekannt, so z.B. das schon erwähnte p-Benzochinon oder aber diverse halogenierte Chinonderivate wie Chloranil oder Chloranilsäure. Ein Blick in die einschlägigen, vor Veröffentlichung der Kekulé'schen Benzoltheorie erschienenen Lehrbücher der organischen Chemie zeigt aber, daß das theoretische Verständnis dieser Substanzen, etwa ihre systematische Stellung in Relation zu anderen organischen Verbindungen, noch die allergrößten Schwierigkeiten bereitete: In diesen Lehrbüchern sind nämlich unter dem Kapitel "Chinongruppe" neben "wirklichen" Chinonen immer auch Substanzen aufgeführt, die nach heutiger Auffassung **nicht** als Chinone zu bezeichnen sind, etwa Hydrochinon (p-Dihydroxybenzol) oder Chinasäure (1,3,4,5-Tetrahydroxycyclohexancarbonsäure-(1)), chemisch sehr verschiedene

Verbindungen also, die allerdings eine gemeinsame Eigenschaft verbindet: Daß sie ihrerseits sehr leicht in "wirkliche" Chinone zu überführen sind¹¹⁰⁾. Dieser Befund ist ein deutlicher Beweis dafür, daß es an einer klaren Definition, mit der die charakteristischen Eigenschaften der "Chinongruppe" eindeutig festgelegt worden wäre, noch mangelte. Zwar wurden verschiedene Versuche unternommen, Formeln für die dort zusammengefaßten Verbindungen aufzustellen, die auch schon gewisse funktionelle Gruppen erkennbar machen sollten, aber keine davon konnte das chemische Verhalten der Chinone beschreiben, ohne daß Widersprüche und Unstimmigkeiten aufgetreten wären. So mußte also auch in den Lehrbüchern zugegeben werden:

"Obgleich schon verschiedene Versuche gemacht sind rationelle Formeln für dieselben [d.h. die Chinone] aufzustellen ..., so können wir doch keineswegs ihre Metamorphosen ungezwungen erklären und den Parallelismus mit anderen besser untersuchten Reihen nachweisen."¹¹¹⁾

Die Frage nach der Konstitution der Chinone konnte mit Erfolg erst auf dem Boden der Kekulé'schen Benzoltheorie angegangen werden. Kekulé selbst hatte dazu einen sehr wichtigen Anknüpfungspunkt geliefert, als er das Hydrochinon - damals "Oxyphensäure" genannt - als Benzolderivat klassifizierte und ihm folgende "Wurstformel" zuschrieb:

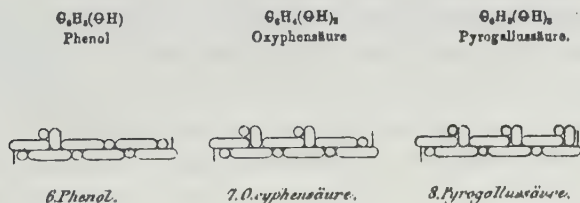


Abb. 29: Ein-, zwei- und dreiwertige Phenole nach der "Wurstformel-Schreibweise". Aus: Kekulé (1866b), S. 137 und Tafel II.

Allerdings muß Kekulé angenommen haben, daß das durch Oxidation aus dem Benzolabkömmling Hydrochinon so leicht entstehende Chinon seinerseits nicht mehr zu den Benzolderivaten zu rechnen sei, denn in seiner 1865 publizierten Abhandlung über die Benzoltheorie formulierte er das Chinon als offene Kette und deutete damit an, daß es nach seiner Auffassung zwar in enger Beziehung zu den aromatischen Verbindungen stünde, selbst aber kein Aromat sei:

"Von dieser geschlossenen Kette nun leiten sich alle die Substanzen ab, die man gewöhnlich als "aromatische Verbindungen" bezeichnet. Die offene Kette findet sich im Chinon, im Chloranil und den wenigen Substanzen, die zu beiden in naher Beziehung stehen. Ich lasse diese Körper hier ohne weitere Berücksichtigung; sie sind verhältnismäßig leicht zu deuten. Man sieht, daß sie zu

den aromatischen Substanzen in naher Beziehung stehen, daß sie aber doch nicht eigentlich der Gruppe der aromatischen Substanzen zugezählt werden können."¹¹²⁾

Setzt man eine "offene Kohlenstoffkette" im Kekulé'schen Sinne voraus, so ist

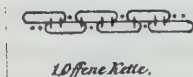
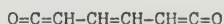


Abb. 30: Offene, sechsgliedrige Kohlenstoffkette mit acht freien Valenzen. Aus: Kekulé (1866b), Tafel II.
Vgl. auch Abb. 19.1.

die Konstruktion eines Chinons der Formel $C_6H_4O_2$ nur unter der Annahme möglich, daß an jedem Kettenende ein doppeltgebundenes – nach Graebes Diktion "ganz an den Kohlenstoff gebundenes"¹¹³⁾ – Sauerstoffatom sitzt und die noch verbleibenden vier Valenzen mit je einem einwertigen Wasserstoffatom abgesättigt sind. Demnach ergäbe sich folgendes Formelbild für Kekulé's offenkettiges Chinon:

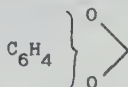


An diesem Punkt setzte nun Graebes Kritik ein, dem nicht einleuchten wollte, warum zwei so nahe miteinander verwandte und leicht ineinander überführbare Verbindungen wie das Paar Chinon/Hydrochinon in zwei völlig verschiedene Kategorien gehören sollten: das Hydrochinon in die Gruppe der Aromaten, das Chinon dagegen in die Gruppe der ungesättigten Aliphaten. In der Tat war Graebe hier auf einen Widerspruch gestoßen, der sich auch mit Kekulé's Benzoltheorie nur schwer vereinbaren ließ, hatte dieser in seiner berühmten Abhandlung doch selbst das schon mehrfach zitierte, nach heutigen Vorstellungen allerdings unhaltbare Postulat aufgestellt:

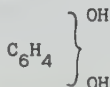
"Alle Umwandlungsproducte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit, sie gehören sämtlich der Gruppe der "aromatischen Verbindungen", an."¹¹⁴⁾

Da Graebe von der Voraussetzung ausging, es beim Hydrochinon tatsächlich mit einem Benzolderivat zu tun zu haben, war es nichts anderes als eine logische, sogar aus Kekulé's Theorie resultierende Schlußfolgerung, als er nun postulierte, daß dann wohl auch das Chinon als Benzolderivat aufgefaßt werden müsse und folglich als geschlossene Kette, d.h. als Sechsring, zu formulieren sei:

"Das Chinon betrachte ich als ein Substitutionsproduct des Benzols, indem zwei Atome Wasserstoff in der Art durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind, daß jedes der letzteren durch eine Valenz mit dem Kohlenstoff zusammenhängt, während sie durch ihre beiden übrigen Verwandtschaftseinheiten unter einander verbunden sind, wie es folgende Formel ausdrückt:



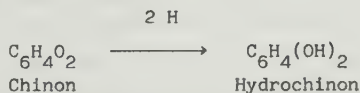
Chinon



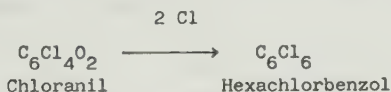
Hydrochinon

Vergleicht man mit derselben die danebenstehende Formel des Hydrochinons, so sieht man sogleich, wie sich der Uebergang der beiden Körper ineinander sehr einfach erklärt. Reducirende Mittel reißen die beiden Sauerstoffatome des Chinons auseinander, und dadurch, daß sich an jedes derselben ein Atom Wasserstoff anlagert, entsteht Hydrochinon. Durch oxydirende Mittel wird aus diesem Chinon regenerirt, indem die beiden Wasserstoffe der Hydroxyle weggenommen werden und die Sauerstoffatome sich wieder mit einander verbinden. Nach der älteren d.h. Kekulé's Ansicht ist dagegen der Uebergang von Chinon in Hydrochinon schwer verständlich, da bei der Reduction eines Körpers, der Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthält, für jedes derartige Sauerstoffatom, wie beim Uebergang von Aceton in Isopropylalkohol, immer zwei Wasserstoffatome hinzutreten und man also die Bildung eines Körpers $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ hätte erwarten müssen.¹¹⁵⁾

Gründe, die gegen die Annahme einer offenkettigen Chinonstruktur à la Kekulé sprachen, sah Graebe in dem experimentell mehrfach abgesicherten Befund, nach dem das Chinon und seine Derivate (z.B. Chloranil) immer zu Verbindungen reagierten, in denen **sechs** Substituenten auf sechs Kohlenstoffatome verteilt waren. Paradebeispiele für derartige Reaktionen¹¹⁶⁾ waren z.B. die Reduktion des Chinons zum Hydrochinon



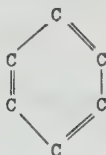
oder der Uebergang des Chloranils in Hexachlorbenzol



Völlig zu Recht argumentierte Graebe, daß nach Kekulé's offenkettiger Chinonformel ja prinzipiell **acht** reaktive Valenzen



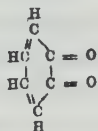
an der Kohlenstoffkette vorhanden seien, was Reaktionsprodukte der Formel $C_6H_6(OH)_2$ bzw. C_6Cl_8 hätte erwarten lassen, d.h. also Verbindungen, in denen acht einwertige Substituenten auf sechs Kohlenstoffatome verteilt gewesen wären. Derartiges konnte aber im Experiment nie bestätigt werden. Nahm man dagegen einen geschlossenen, aromatischen Kohlenstoff-Sechsring im Chinon an,



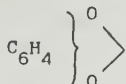
so war der tatsächliche Reaktionsablauf, d.h. die Bildung von sechsfach substituierten Produkten der Formel $C_6H_4(OH)_2$ bzw. C_6Cl_6 recht zwanglos zu erklären, da in einem aromatischen Kern ja genau **sechs** freie Valenzen mit **sechs** einwertigen Substituenten abgesättigt werden können. Graebe zäumte das Pferd also von hinten auf und schloß von der Konstitution der Produkte, die zweifellos aromatische Substanzen waren, auf die Konstitution der Edukte. Begünstigt wurde dieses Analogiedenken durch eine rein äußerliche Übereinstimmung in den Summenformeln von Reaktanden und Produkten: Formal ließen sich hier wie dort sechs Substituenten sowie eine C_6 -Gruppe unterscheiden, wozu letztere Graebe für einen am Reaktionsgeschehen nicht direkt beteiligten aromatischen Kern hielt. Zwar sah er durchaus, daß gerade diese Annahme im Falle der chinoiden Verbindungen zu Schwierigkeiten führte, zumindest wenn man die Bindungsverhältnisse der Substituenten zu erklären versuchte: Ohne eine kühne Hilfskonstruktion war das Problem in der Tat nicht lösbar, denn es galt an einem aromatischen Kern mit nur sechs freien Valenzen ganze vier einwertige Substituenten (z.B. H, Cl) unterzubringen und zusätzlich auch noch die beiden obli-
 gaten zweiwertigen Chinon-Sauerstoffatome. Wollte Graebe an der Vorstellung des aromatischen Ringes festhalten, ohne mit der Valenztheorie in Konflikt zu geraten, so konnte er aus diesem Dilemma nur herauskommen, indem er sich vollends von Kekulé's Formelbild löste und statt zweier **doppelt**gebundener Sauerstoffatome eine "Peroxidbrücke" $\begin{array}{c} \text{--O} \\ \text{--O} \end{array}$ annahm, die lediglich über zwei **Einfach**-bindungen an den aromatischen Kern gebunden sein sollte¹¹⁷⁾.

Es mag erstaunen, daß Graebe die uns heute vertraute Formulierung des Benzoquinons als Diketoderivat des Cyclohexadiens zwar diskutierte, doch mit triftigen Argumenten zu widerlegen wußte:

"Will man die Ansicht, im Chinon sei der Sauerstoff mit beiden Valenzen mit Kohlenstoff vereinigt, auf die Constitution des Benzols, die Kekulé aufstellt hat, zurückführen, so ergeben sich zwei Möglichkeiten: entweder das Chinon ist, wie Kekulé es früher annahm, ein Derivat der offenen Kette, oder man hat es den s.g. Additionsproducten anzureihen. ... Betrachtet man das Chinon als Additionsproduct, so hat es folgende Zusammensetzung:



Es leitet sich alsdann von demselben Kohlenwasserstoff C_6H_8 ab, wie das Benzolbichlorid $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$ und die Hydrophthalsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$, da in diesen auch ... einmal die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Benzolkerns in eine einfache übergegangen ist. Für diese Anschauung kann man anführen, daß sie das Verhalten des Chinons, mit Berücksichtigung der Eigenschaften der Additionsproducte, zu erklären im Stande ist. Der Uebergang von Chinon in Hydrochinon läßt sich dem Verhalten der Chinasäure, $\text{C}_6\text{H}_7(\text{CO}_2\text{H})$, und des Benzolhexachlorids, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, gegen Jodwasserstoff an die Seite stellen, da hierbei durch dieses Reduktionsmittel weniger gesättigte Verbindungen, nämlich Benzoesäure und Benzol entstehen. Das Verhalten des Chinons gegen Fünffach-Chlorphosphor kann man aus dem Bestreben der Additionsproducte, sich in Körper vom Benzoltypus zu verwandeln, erklären und sich auf die Entstehung von Benzoylchlorid durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Hydrophthalsäure berufen. Diese Erklärungen sind aber weniger einfach und klar wie diejenigen, welche sich aus der Formel

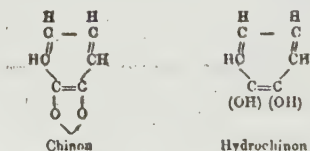


ergeben, und daher halte ich schon aus diesem Grunde die Annahme, das Chinon sei ein Additionsproduct, für weniger wahrscheinlich. Berücksichtigt man aber ferner, daß alle aromatischen Additionsproducte sich leicht wieder in Verbindungen vom Benzoltypus verwandeln und weniger beständig sind wie diese, so ergibt sich ihre völlige Unhaltbarkeit. Denn die Chinone zeigen gerade die entgegengesetzte Eigenschaft, sie sind viel stabiler als die Hydrochinone, von denen einige, wie die Hydrochloranilsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft wieder in die entsprechenden Chinone verwandelt werden."¹¹⁸⁾

Graebes Vorbehalte gegen die Möglichkeit, das Chinon als Cyclohexadienderivat und damit als Derivat einer hydroaromatischen Verbindung aufzufassen, stützten sich vor allem auf eine Ungereimtheit im chemischen Verhalten der Chinone bzw. ihrer Reduktionsprodukte: Die Erfahrung hatte immer wieder bestätigt, daß die alicyclischen Ringsysteme im Vergleich zu den Aromaten relativ unbeständig waren und sich deshalb sehr leicht in aromatische Systeme überführen ließen. Dieser Regel wollte das Paar Chinon/Hydrochinon allerdings in keinsten Weise

gehörten, denn in diesem Falle war das aromatische System, das Hydrochinon, extrem oxidationsempfindlich, während das Chinon relativ stabil war: Es hätte also jeglicher Empirie widersprochen, wenn man für das stabile Chinon eine Struktur angenommen hätte, die von einem teilweise hydrierten Benzolring, d.h. einer hydroaromatischen Verbindung, abzuleiten war¹¹⁹⁾. Mit dieser Argumentation wurde eine Chinonformel verworfen, die der modernen Strukturformel des Chinons schon recht nahe gekommen wäre, näher jedenfalls als die Graebesche "Peroxidformel". Wie in obigem Zitat ersichtlich ist, hatte Graebe allerdings nur die Formulierung als o-Benzochinon in Erwägung gezogen, nicht aber die als p-Benzochinon. Das war keineswegs aus Gedankenlosigkeit oder Willkür geschehen, sondern durchaus aufgrund vorhergehender Überlegungen: Graebe glaubte nämlich beobachtet zu haben, daß sich nur vom Hydrochinon ein Chinon erhalten läßt, nicht aber von seinen beiden Isomeren, dem Brenzcatechin und dem Resorcin¹²⁰⁾. Daraus hatte er geschlossen, "daß eine ganz bestimmte relative Stellung der Hydroxyle erforderlich ist, damit die Vereinigung der beiden Sauerstoffatome unter sich erfolgen kann"¹²¹⁾. Aus räumlichen Gründen schien ihm die Bildung der "Peroxidbrücke", die bei der Oxidation des Hydrochinons zu Chinon eintreten mußte, nur dann vorstellbar zu sein, wenn man von der Nachbarständigkeit der Hydroxylgruppen im Ausgangsprodukt ausging. Mit dieser Argumentation, die in ähnlicher Form ja schon bei der Konstitutionsbestimmung der Phthalsäure herangezogen worden war¹²²⁾, hatte Graebe das Hydrochinon als 1,2-Dihydroxybenzol klassifiziert:

"... Nur in diesem Fall, wenn die Hydroxyle des Bioxybenzols sich so nahe stehen wie möglich, kann die Bildung der Gruppe (O_2)" erfolgen. Es ist dann verständlich, daß aus Brenzcatechin und Resorcin, in denen dieser Ansicht nach die Hydroxyle die Stellungen 1,3 und 1,4 nach Kekulé'scher Bezeichnung haben, kein Chinon entsteht. Da keine einzige Thatsache dieser Anschauungsweise widerspricht, so halte ich sie für sehr wahrscheinlich und gebe im Folgenden die ihr entsprechenden Formeln des Chinons und Hydrochinons:



."123)

9.6.2. Fittigs Chinonformel

Graebes "Peroxidformel" des Chinons wurde zunächst allgemein akzeptiert. 1873 meldete sich in der Person des Chemikers Rudolph Fittig (1835–1910) aber der erste Kritiker zu Wort: Fittig war stutzig geworden, als er durch intermolekulare Kondensation aus Benzoesäure Anthrachinon hatte erhalten können¹²⁴⁾. Da er sich den Reaktionsablauf wie folgt erklärte,

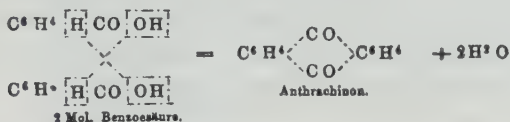


Abb. 31: Anthrachinon-Synthese durch intermolekulare Kondensation von Benzoesäure. Aus: **Fittig** (1873), S. 168

kamen ihm berechnete Zweifel, ob seine "Diketonformel" nicht gleichermaßen auch für alle anderen Chinone zuträfe. Was das Anthrachinon selbst anbelangte, so war er sich seiner Betrachtungsweise jedenfalls sicher, denn anders ließ sich weder die obige Synthese interpretieren, noch die ebenfalls beobachtete Rückreaktion, d.h. die unter den Bedingungen einer Kalischmelze eintretende Zerfallsreaktion des Anthrachinons in Benzoesäure¹²⁵⁾. Fittig resümierte:

"Das Anthrachinon verhält sich demnach nicht allein, wie Graebe meint, wie ein Doppelacetone, sondern es ist ein solches. Graebe's eigene Versuche führen ihn zu dieser Formel, aber er weigert sich, sie als richtig anzuerkennen; weil augenscheinlich das Dogma von der Verkuppelung der Sauerstoffatome in den Chinonen seinen sonst so klaren Blick trübt, nimmt er zu einer molekularen Umlagerung seine Zuflucht. Für mich hat diese Bindung der beiden Sauerstoffatome unter sich von jeher viel Unwahrscheinliches gehabt, und ich glaube, dass das Anthrachinon, über dessen Constitution jetzt kaum noch ein Zweifel herrschen kann, auf das Deutlichste zeigt, dass bei der Chinonbildung durch den Eintritt von zwei Sauerstoffatomen an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen eine zum Zusammenhalt des Moleküls überflüssige Bindung zweier Kohlenstoffatome aufgehoben wird. Alle über das Verhalten der Chinone bekannten Thatsachen lassen sich mit dieser Annahme eben so gut, ja zum Theil viel besser im [sic!] Einklang bringen, als mit Graebe's Hypothese."¹²⁶⁾

Fittigs Diketonformulierung setzte sich nur zögernd durch: Graebe selbst akzeptierte sie lange Zeit nur für den ganz speziellen Fall des Anthrachinons, während er alle anderen von ihm untersuchten Chinone – und das waren zu Beginn der siebziger Jahre recht viele! – zutreffender durch seine "Peroxidformel" beschrieben sah¹²⁷⁾. Als 1874 zweifelsfrei erwiesen war, daß das Hydrochinon in Wirklichkeit das 1,4-Dihydroxyderivat des Benzols ist und nicht, wie Graebe ursprünglich angenommen hatte, ein 1,2-Dihydroxybenzol, paßte Graebe

seine Benzochinonformel natürlich den neuen Gegebenheiten an und benutzte fortan eine Formelschreibweise, die zwar nach wie vor eine "Peroxidbrücke" enthielt, aber der Tatsache Rechnung trug, daß die Sauerstoffatome in 1,4-Stellung gebunden sein mußten¹²⁸⁾:

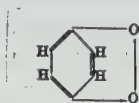


Abb. 32: Graebe hielt bis in die späten achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts daran fest, Chinone mit einer "Peroxidbrücke" zu formulieren. Aus: Graebe (1891e), S. 17.

Für Graebe war die Frage, ob nun seine eigene Chinonformel oder aber die Fittigsche die richtige sei, fast ein Vierteljahrhundert später immer "noch nicht spruchreif"¹²⁹⁾: Selbst durch die Tatsache, daß etliche Reaktionen des Chinons denen anderer α,β -ungesättigter Ketone entsprachen, ließ er sich nicht dazu bewegen, "Zweifel an der Fittig'schen Formel für nicht mehr zulässig zu halten"¹³⁰⁾. Vielmehr betonte er, daß "eine Reihe von Reactionen, wie die stark oxydirenden Eigenschaften von Chinon und Chloranil ungezwungener durch die Hyperoxydformel"¹³¹⁾ zu erklären seien und daß es mithin unmöglich wäre, "durch chemische Reactionen allein zu einer ganz definitiven Entscheidung"¹³²⁾ zu kommen. Graebe hatte mit dieser Äußerung in der Tat ein grundlegendes Problem angesprochen: So lange sich die Chemiker bei Strukturermittlungen nur auf die Interpretation von Synthese-, Abbau- und Derivatisierungsreaktionen stützen konnten, d.h. lediglich über chemische Argumente verfügten, mußten bestimmte Fragen – gerade solche, die das Phänomen der "Aromatizität" zu erfassen suchten – einfach noch ohne Antwort bleiben. Daß das Verständnis der Bindungsverhältnisse im Chinon letztlich an dem Problem scheiterte, klare Kriterien des aromatischen Zustandes formulieren zu können, belegt das folgende Zitat, das dem im Jahre 1902 erschienenen "Lehrbuch der Organischen Chemie" von Victor Meyer (1848–1897) und Paul Jacobson (1859–1923) entnommen wurde. Dort heißt es:

"In den letzten beiden Jahrzehnten ist sie [d.h. die Graebesche "Peroxidformel" des Chinons] indess mehr und mehr durch eine zuerst von Fittig befürwortete Ansicht verdrängt worden, nach welcher die Chinonsauerstoffatome ketonartig gebunden sein sollen; da nach dieser Annahme zwei Kohlenstoffatome des Benzolkerns je zwei Valenzen zur Bindung der Sauerstoffatome aufwenden müssen, so enthält sie implicite die Folgerung, dass die Chinone nicht mehr eigentliche Benzolderivate aromatischen Charakters, sondern vielmehr Abkömmlinge hydrirter Benzolkohlenwasserstoffe – alicyclische Verbindungen – sind. ... Da nun die Hydrochinone unzweifelhaft echte aromatische Verbindungen sind, so

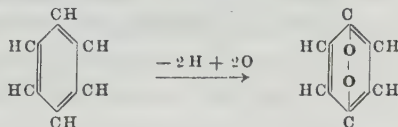
müsste man beim wechselseitigen Uebergang zwischen Hydrochinonen und Chinonen jedesmal eine Aenderung in den inneren Bindungsverhältnissen des Kerns annehmen."¹³³⁾

k) Chinone.

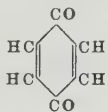
Bereits mehrfach (vgl. S. 100, 181, 199) wurde auf die „Chinone“ hingewiesen. Man versteht darunter Verbindungen, in denen zwei Wasserstoffatome des Benzolkerns durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind.

Zur Deutung ihrer Struktur kann man verschiedene Annahmen machen, unter denen eine sichere Entscheidung nicht leicht ist.

Man kann nämlich bei der Chinonbildung entweder „das Valenzgefüge“ des Benzolrings intakt lassen und muß dann, um den Valenzverhältnissen des Sauerstoffs Rechnung zu tragen, die zwei O-Atome in superoxydartige Bindung miteinander setzen:



Oder man nimmt bei der Chinonbildung eine Umlagerung des Ring-systems unter Auflösung einer Doppelbindung an. Danach erscheinen die Chinone als ungesättigte, cyclische Diketone:



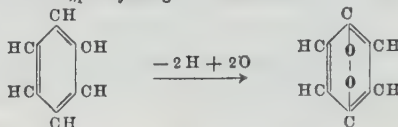
Die letztere Anschauung ist die zur Zeit übliche, und es lassen sich ohne Frage gewichtige Argumente für sie beibringen.

Abb. 33a: Noch 1939 (1) nannte Otto Diels (1876–1954) in seiner "Einführung in die Organische Chemie" an einschlägiger Stelle Graebes "Peroxidformel" neben der tatsächlich zutreffenden "Diketonformel". Eine Bemerkung wies den Leser lediglich darauf hin, daß eine definitive Entscheidung zwischen den beiden Formulierungsvorschlägen noch nicht gefallen sei, daß man die "Diketonformel" nach dem Wissensstand des Jahres 1939 allerdings zu bevorzugen habe. Aus: Diels (1939), S. 204.

k) Chinone.

Bereits mehrfach (vgl. S. 99, 182, 200) wurde auf die „Chinone“ hingewiesen. Man versteht darunter Verbindungen, in denen zwei H-Atome des Benzolkerns durch zwei O-Atome ersetzt sind.

Zur Deutung der Struktur der Chinone nahm man zunächst an, daß bei ihrer Bildung das „Valenzgefüge“ des Benzolrings erhalten bleibt und daß die beiden O-Atome sich als Brücke zwischen zwei p-ständigen C-Atomen — also „peroxydartig“ — verankern:



Man hat diese Anschauung aufgeben müssen, weil sie mit den Eigenschaften und Umsetzungen der Chinone nicht im Einklang steht und weil sie außerdem der „Bredt'schen Regel“ widerspricht, wonach auf Grund umfangreicher Erfahrungen der Einbau von „Brücken“ zwischen zwei C-Atomen, von denen mehrfache Bindungen ausgehen, nicht möglich zu sein scheint.

Nach der heutigen Auffassung erscheinen die Chinone als ungesättigte, cyclische Diketone:

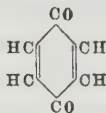


Abb. 33b: Erst 1942 schrieb Diels in einer Neuauflage seines Lehrbuches den Chinonen eindeutig die „Diketonformel“ zu und verwarf die von Graebe ursprünglich aufgestellte „Peroxidformel“. Es dauerte also gute siebenzig Jahre, bis Graebes Chinonformel endgültig aus den Lehrbüchern verschwand. Aus: Diels (1942), S. 204–205.

Die Frage nach der Konstitution des Chinons war also aufs engste verknüpft mit der Frage nach den Bindungsverhältnissen in den Aromaten einerseits und denen in alicyclischen Verbindungen andererseits. Solange diese Probleme ungelöst waren, mußte das theoretische Verständnis der Chinone ebenfalls Schwierigkeiten machen. Es erstaunt daher nicht, daß man die Graebesche und die Fittigsche Chinonformel noch in den späten dreißiger Jahren unseres Jahrhunderts nebeneinander in den Organik-Lehrbüchern findet¹³⁴⁾, wenn auch mit der Bemerkung versehen, daß Fittigs Auffassung wohl die „wahrscheinlichere“ wäre (Abb. 33a, 33b). Graebes „Peroxidformel“ verschwand bezeichnenderweise erst dann aus der chemischen Literatur, als die Bindungsverhältnisse in den aromatischen Substanzen dank der Methoden von Valence-bond- und Molekül-Orbital-Theorie

verständlich zu werden begannen und neue physikalische und spektroskopische Meßmethoden das Vorhandensein bestimmter Strukturelemente bzw. funktioneller Gruppen zweifelsfrei nachweisen konnten¹³⁵⁾.

9.6.3. Bedeutung der Chinon-Untersuchungen für Graebes Oeuvre

Die Arbeiten über das Benzochinon und seine Derivate nehmen im Oeuvre Graebes ohne jeden Zweifel eine Schlüsselposition ein, was allein schon daran erkennbar ist, daß seine gesammelten Werke im Jahre 1911 unter dem Titel "Carl Graebe's Untersuchungen über Chinone"¹³⁶⁾ herausgegeben wurden (Abb. 34). Graebe war bei seinen Untersuchungen über die Chinongruppe nämlich schon 1868 aufgefallen, daß die in diese Substanzklasse fallenden Verbindungen **allesamt farbig** sind. War das Zufall oder sollte sich dahinter etwa eine Art Gesetzmäßigkeit verbergen? Dieses Problem ließ Graebe nun viele Jahre nicht mehr los. Besonders spannend erschien ihm unter anderem die Frage, ob es auch möglich sei, eine Art Umkehrschluß zu formulieren, etwa in dem Sinne von "Alle organischen Verbindungen, die farbig sind und keine Nitrogruppen enthalten, gehören der Substanzklasse der Chinone an"¹³⁷⁾. Das Auffinden eines derartigen Gesetzes hätte natürlich enorme Bedeutung für die aufstrebende Farbstoffindustrie gehabt, da das bislang rein empirische Suchen nach neuen Farbstoffen¹³⁸⁾ dann einer gezielteren, wissenschaftlicheren Forschungsstrategie hätte weichen können. Um seine "Farbstofftheorie" zu prüfen, hatte sich Graebe zunächst der Untersuchung der Euthiochronsäure (3,6-Dihydroxybenzochinon-2,5-disulfonsäure)¹³⁹⁾ zugewandt, einer farbigen Verbindung, die nach der von ihrem Entdecker Oswald Hesse (1835-1917) vorgelegten Analyse allerdings nicht den Chinonen zuzurechnen war¹⁴⁰⁾. Graebe gelang nun der Nachweis, daß Hesses Elementaranalyse korrigiert werden mußte und daß die Verbindung aufgrund der neuen Summenformel durchaus als Chinon zu betrachten war, eine Klassifizierung, die ihr gesamtes chemisches Verhalten zudem in jeder Beziehung rechtfertigte¹⁴¹⁾. In seiner "Geschichte der organischen Chemie" schrieb Graebe über seine eigene Vorgehensweise:

"Da bei seinen Untersuchungen über die Chinongruppe Graebe zu der Ansicht gekommen war, daß, abgesehen von den Nitroderivaten, alle gefärbten organischen Verbindungen dem Chinontypus angehören, so hat er die von Hesse entdeckten gefärbten thiochronsäuren und euthiochronsäuren Salze, deren Analysen nicht damit übereinstimmten, einer Untersuchung unterworfen. Aus seinen Analysen wie aus dem Studium des Verhaltens ergab sich, daß sie zu den Chinonen gehören... ." ¹⁴²⁾

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Prospekt

CARL GRAEBE'S UNTERSUCHUNGEN ÜBER CHINONE

1866—1906

MIT EINEM JUGENDBILDNIS DES VERFASSERS

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMAN DECKER

VIII, 672 SEITEN. MIT EINEM PORTRÄT. 1911.
PREIS GEBUNDEN 9 M. 60 Pf.

„Das gewaltige Anschwellen der chemischen Literatur und die „Gewohnheit vieler Forscher, ihre Resultate rasch und in „kurzen Mitteilungen zu veröffentlichen, haben das Studium „der Original-Abhandlungen immer schwieriger und zeit- „raubender gemacht. Die Folge davon ist die derzeitige „Neigung vieler Chemiker, ihre Kenntnisse selbst auf den „Gebieten, mit denen sie sich näher beschäftigen wollen, „ausschließlich aus den Kompendien oder Handbüchern zu „schöpfen. Dabei entgehen ihnen natürlich manche wert- „vollen Andeutungen und Beobachtungen, die von dem

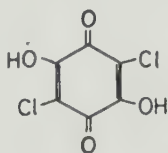
Abb. 34: Ein großer Teil von Graebes Experimentalarbeiten beschäftigte sich mit der Chemie verschiedener Chinone und davon ausgehend mit der Frage, wann und warum organische Verbindungen farbig sind. Als der Chemiker Herman Decker (1869–1939) im Jahre 1911, zur Feier von Graebes siebenzigstem Geburtstag, einen Sammelband mit den wichtigsten Abhandlungen seines Lehrers zusammenstellte, wählte er daher nicht ohne Vorbedacht den Titel "Carl Graebe's Untersuchungen über Chinone". Der oben abgebildete vierseitige Verlagsprospekt läßt erkennen, daß Decker mit dem auszugsweisen Nachdruck von Graebes bedeutendsten Veröffentlichungen auch die Absicht verknüpfte, späteren Chemikergenerationen eine Sammlung wissenschaftlich "mustergültiger" Arbeiten zu präsentieren. Im übrigen verweigte man durch eine derartige Werkausgabe nur jene Chemiker, deren Leistungen als außergewöhnlich herausragend empfunden wurden: Ähnliches widerfuhr z.B. auch Emil Fischer, August Kekulé, Adolf Baeyer oder Robert Bunsen, so daß es ein Zeichen ganz besonderer Anerkennung war, daß Zeitgenossen diese Ehre auch Graebe zuteil werden ließen.

(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Signatur 1976–29j)

Sollten sich noch weitere farbige Verbindungen als Chinone entlarven lassen?

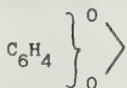
9.7. Das Naphthalin

Nichts anderes als eine vage Vermutung war der Anlaß, als Graebe sich im Jahre 1868 mit einigen Naphthalinderivaten zu beschäftigen begann, von denen er kaum mehr wußte als ihre Summenformel sowie die Tatsache, daß sie acide Wasserstoffatome enthielten und farbige waren¹⁴³⁾. Doch war ihm beim Studium der über diese Verbindungen bereits existierenden Literatur aufgefallen, daß sie offenbar ganz ähnliche Eigenschaften zeigten wie die ebenfalls farbige, sauer reagierende und zudem vergleichbar zusammengesetzte Chloranilsäure (2,5-Dichlor-3,6-dihydroxybenzochinon), mit der er im Verlaufe seiner vorangegangenen Untersuchungen über das Benzochinon und dessen Derivate ja ausgiebigst Bekanntschaft gemacht hatte:

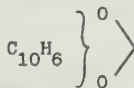


Chloranilsäure

War diese Analogie nur eine scheinbare oder ließ sich der Verdacht, daß es sich hier wie dort um Chinonderivate handeln könnte, erhärten? Da Graebe nicht nur in bezug auf bestimmte Eigenschaften, wie z.B. Farbe, Übereinstimmungen zwischen der Chloranilsäure und jenen Naphthalinderivaten feststellen konnte, sondern auch hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens¹⁴⁴⁾, glaubte er sich zu der Annahme berechtigt, diese Verbindungen als Derivate eines bis dahin noch unbekannten Naphthochinons anzusehen, das er folgendermaßen formulierte:



Chinon



Naphthochinon

Damit hatte Graebe die Schar der damals bekannten Chinonderivate wieder um einige gut charakterisierte Beispiele bereichert, ja mehr noch, er hatte zugleich gezeigt, daß sich Chinonderivate nicht nur vom Benzol, sondern gleichermaßen vom Naphthalin und wahrscheinlich auch von anderen höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen ableiten ließen.

Seine gute Kenntnis einiger dieser Naphthochinonderivate nutzte Graebe nun für einen in der Geschichte der organischen Chemie als klassisch geltenden Strukturbeweis, bei dem er durch geschickt gewählte Derivatisierungs- und Abbaureaktionen und anschließende Identifizierung der entstandenen Produkte wie in einem Puzzlespiel auf die Konstitution des Ausgangsstoffes schloß: Gemeint ist Graebes Beweis für die Richtigkeit der schon 1866 von Erlenmeyer postulierten¹⁴⁵⁾, experimentell allerdings noch nicht abgesicherten Strukturformel des Naphthalins¹⁴⁶⁾:

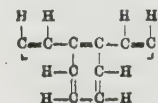


Abb. 35: Erlenmeyers Naphthalinformel.

Aus: Erlenmeyer (1866), S. 346.

Obwohl die ringförmige Verknüpfung des zweiten Benzolkerns in dieser etwas ungewohnt anmutenden Naphthalinformel zugegebenermaßen nur schwer erkennbar ist, entsprach Erlenmeyers Vorstellung durchaus der modernen Formelschreibweise, die so, wie wir sie kennen, zum erstenmal von Graebe verwendet wurde¹⁴⁷⁾:

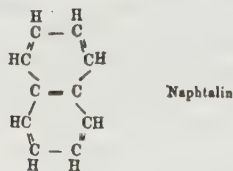


Abb. 36: Graebes Naphthalinformel.

Aus: Graebe (1868f), S. 117.

Graebe konnte die Auffassung, daß "das Naphtalin aus zwei Benzolkernen mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen besteht"¹⁴⁸⁾ mit einer logisch deduzierten Argumentationskette erstmals widerspruchsfrei untermauern. Die seinem Strukturbeweis zugrundeliegende Idee war ebenso simpel wie clever: Wenn das Naphthalin wirklich aus zwei Benzolkernen bestünde, so überlegte er, dann müßte es sich auf zweierlei Weise zu Phthalsäure abbauen lassen, je nachdem, welcher der beiden Benzolkerne, die im nebenstehendem Reaktionsschema (Abb. 37) durch die Buchstaben A und B gekennzeichnet sind, bei dem Oxidationsprozeß gerade angegriffen würden. Graebe war klar, daß dieser Versuch natürlich nicht mit dem unsubstituierten Naphthalin zu realisieren war, da man an den dabei entstehenden Produkten nicht hätte unterscheiden können, ob sie durch oxidative Sprengung des Ringes A oder B entstanden wären. Diese prinzipielle Schwierigkeit war aber zu umgehen, wenn man mit einem Naphthalinderivat arbeitete, in dem **einer** der zwei Benzolkerne durch Substituenten "markiert" war. Bei der Suche nach einer geeigneten Verbindung fiel Graebes Wahl auf das "Dichlornaphthochinon", das sich im Gegensatz zum unsubstituierten Naphthalin sehr leicht oxidieren ließ. Aus der Tatsache, daß dabei Phthalsäure entstand, ließ sich folgern, daß die beiden Chinonsauerstoff- und die beiden Chloratome des "Dichlornaphthochinons" in **einem** Benzolring stecken mußten, und zwar gerade in dem durch die Oxidation zerstörten Ring B. Die Beobachtung, daß ein chinoides System oxidationsanfälliger ist als der entsprechende unsubstituierte Aromat war dabei, wie Graebe merkte, durchaus zu verallgemeinern:

"Durch die Gegenwart des Sauerstoffs ist in den Naphtochinonen diejenige Benzolgruppe, in welche die Gruppe (O_2) eingetreten ist, leichter angreifbar geworden wie vorher im Naphtalin, was mit dem Verhalten des Chinons, aus dem durch Oxydationsmittel leichter, wie aus Benzol, Kohlensäure und Oxalsäure gebildet werden, übereinstimmt."¹⁴⁹⁾

Jedenfalls war Ring A mit Sicherheit als Benzolring anzusehen, denn sonst wäre das Entstehen der Phthalsäure nicht zu erklären gewesen. Nun kam der zweite Teil des Beweises, in dem es zu zeigen galt, daß auch Ring B für sich betrachtet ein intakter Benzolring war. Dazu führte Graebe das "Dichlornaphthochinon" durch Chlorierung mit Phosphorpentachlorid in ein "Pentachlornaphthalin" über. Da bei solchen Chlorierungsversuchen das chinoide (Teil)System verloren zu gehen pflegte und sich an seiner Stelle ein perchlorierter Aromat bildete - ähnliches hatte Graebe beim Benzochinon bereits beobachten können¹⁵⁰⁾, war also davon auszugehen, daß vier der fünf Chloratome des "Pentachlornaphthalins" im Ring B lokalisiert waren, während sich das fünfte irgendwo im zweiten Benzolring befinden mußte. Somit waren bei der Oxidation des "Pentachlornaphthalins" zwei Reaktionsmöglichkeiten denkbar: Würde bei der Re-

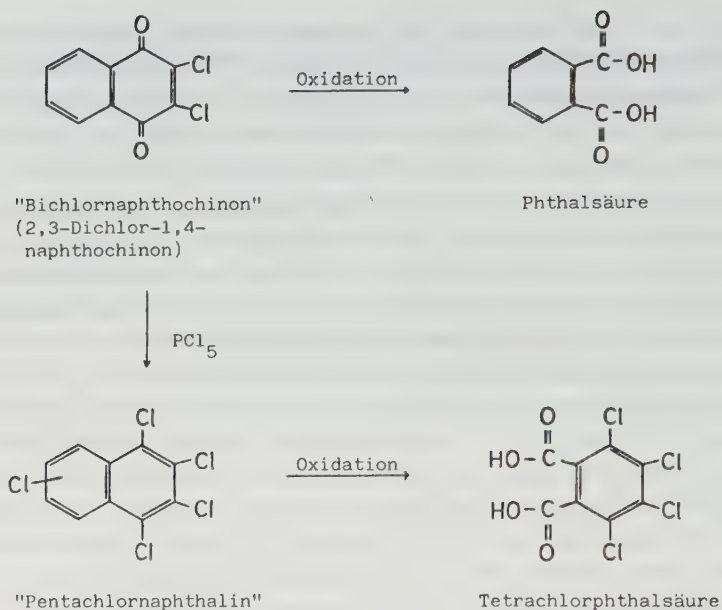
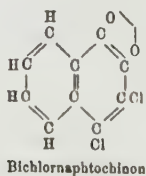


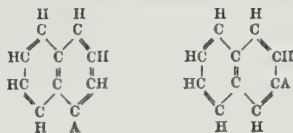
Abb. 37: Graebes Beweis für die Strukturformel des Naphthalins beruhte auf dem Nachweis, daß beide Ringe des Naphthalinsystems zu Phthalsäure abgebaut werden können. Im obigen Reaktionsschema ist Graebes Vorgehensweise unter Verwendung der modernen Formelschreibweise nachvollzogen worden. Er selber bediente sich in seiner großen Annalenabhandlung über das Naphthalin (**Graebe 1869e**) nur der Summenformelschreibweise. In seiner Habilitationsschrift, die ebenfalls dem Naphthalin gewidmet war (**Graebe 1869f**), benutzte er zur Erläuterung des oben skizzierten Gedankenganges zwar Strukturformeln, die aber insofern etwas verwirrend wirken, als er die Chinone damals grundsätzlich noch mit einer "Peroxidbrücke" formulierte, und das 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon beispielsweise folgendermaßen schrieb:



aktion der gleiche Benzolring angegriffen wie bei der Oxidation des "Dichlor-naphthochinons", d.h. abermals Ring B, so hätte eine bezüglich der Stellung des Chloratoms nicht näher definierte "Monochlorphthalsäure" entstehen müssen; sollte bei der Oxidation dagegen der andere Benzolring, d.h. Ring A, gesprengt werden, so wäre die Bildung von Tetrachlorphthalsäure zu erwarten. Genau das trat ein, und damit war bewiesen, daß auch Ring B als Benzolring angesehen werden mußte¹⁵¹⁾. Gegen die später vor allem von Albert Ladenburg vorgebrachte Kritik¹⁵²⁾, daß man ja gar nicht genau wisse, ob die so erhaltene Tetrachlorphthalsäure tatsächlich ein Derivat der Phthalsäure sei und nicht vielleicht ein solches der Iso- oder Terephthalsäure, verwahrte sich Graebe mit dem Hinweis, daß die Tetrachlorphthalsäure in ihrem chemischen Verhalten ganz der Phthalsäure gleiche und sich wie diese in ein Anhydrid überführen ließe, eine Reaktion, die bei den zwei anderen stellungsisomeren Benzoldicarbonsäuren bekanntlich ja unmöglich sei¹⁵³⁾.

Mit Graebes Untersuchung über das Naphthalin und die Naphthochinone war klar geworden, daß Kekulé's Benzoltheorie auch sehr brauchbar war, um **polycyclische** aromatische Systeme zu interpretieren¹⁵⁴⁾. Graebe selbst lieferte einen schönen Beweis für die Leistungsfähigkeit der strukturchemischen Betrachtungsweise von mehrkernigen Aromaten, als er voraussagte, daß es theoretisch zwei isomere Monosubstitutionsprodukte des Naphthalins geben müsse:

"Aus der obigen aufgelösten Formel ergibt sich als sehr wahrscheinlich die Annahme, daß es zwei Reihen isomerer Verbindungen geben wird, die sich durch Vertretung eines Atoms Wasserstoff vom Naphtalin herleiten. Indem man wohl annehmen muß, daß die Wasserstoffatome, welche den Kohlenstoffatomen, die den beiden Benzolkernen gemeinschaftlich angehören, näher liegen, eine andere Rolle spielen, als die vier anderen Wasserstoffatome, hat man folgende beiden Isomerieen zu unterscheiden:



155)

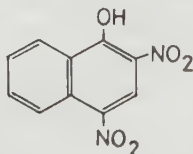
Damit fand nun endlich auch eine lang angezeifelte Beobachtung Michael Faradays (1791–1867) ihre Erklärung, der schon im Jahre 1826 zwei Naphthalinmonosulfonsäuren gleicher Summenformel gefunden haben wollte, doch mit dieser Behauptung bei den Fachkollegen nur auf Skepsis und Mißtrauen gestoßen war¹⁵⁶⁾.

Graebes Freund Victor Merz (1839–1904) war es, der 1868 die Richtigkeit der Faradayschen Beobachtungen nachwies und die beiden isomeren Naphthalinmonosulfonsäuren als α - und β -Derivate unterschied¹⁵⁷⁾.

9.7.1. Die industrielle Bedeutung von Graebes Arbeiten

Über das Naphthalin und seine Derivate

Sollten die obigen Ausführungen den Eindruck erweckt haben, als sei Graebes Naphthalin-Untersuchungen nur rein akademisches Interesse beizumessen, so wäre dieses Bild einseitig und folglich korrekturbedürftig. Erinnern wir uns, daß der Anlaß zur Untersuchung der Naphthochinone für Graebe ursprünglich darin bestanden hatte, vermutete Gesetzmäßigkeiten zwischen der chinoiden Struktur einiger Naphthalinderivate und ihrer Färbigkeit klarzulegen¹⁵⁸⁾. Bedenkt man ferner, daß Naphthalinabkömmlinge, insbesondere das α -Naphthylamin, bei der Entwicklung der ersten Azofarbstoffe durchaus schon eine (wenn auch untergeordnete) Rolle gespielt hatten¹⁵⁹⁾, führt man sich ferner vor Augen, daß 1864 in Form des "Martiusgelbs" (Naphthalingelb, Manchester Yellow)

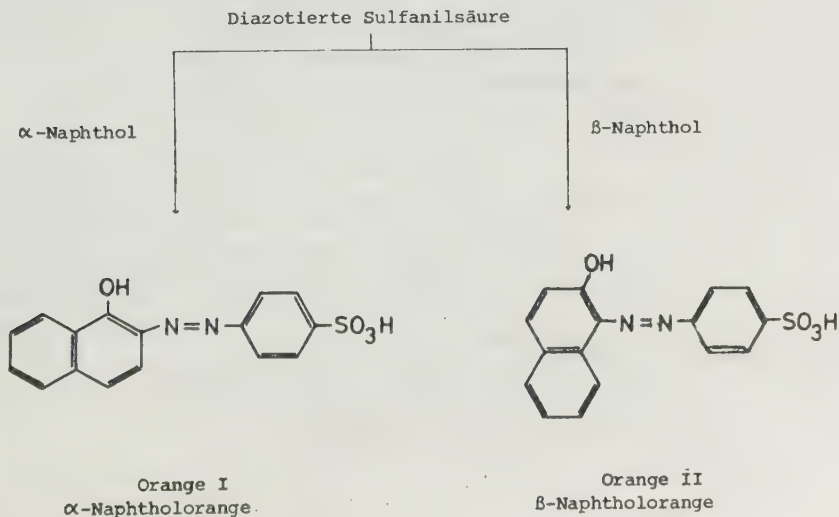


"Martiusgelb" (2,4-Dinitro-1-naphthol)

der erste technisch produzierte Naphthalinfarbstoff auf den Markt gekommen war¹⁶⁰⁾, so wird eines deutlich: Die gedankliche Verknüpfung zwischen den Begriffen "Naphthalinderivate", "Färbigkeit" und "Färbevermögen" war im Jahre 1868 – gerade vor dem Hintergrund der aufstrebenden Farbstoffindustrie – natürlich alles andere als praxisferne Spekulation und weltabgewandte Theorie.

Graebes Arbeiten über das Naphthalin und seine Derivate erwiesen sich für die Farbstoffindustrie allerdings erst mit einer Verzögerung von etwa zehn Jahren als wertvoller Anknüpfungspunkt¹⁶¹⁾. Das hatte seinen Grund einfach darin, daß ihm noch im gleichen Jahr, also ebenfalls 1868, die epochemachende Synthese des roten Krappfarbstoffes, des Alizarins, gelang¹⁶²⁾ und sich die ganze Aufmerksamkeit der Farbstoffindustrie in der Folgezeit so gut wie ausschließlich auf die Herstellung von Anthracen- und Anthrachinonfarbstoffen konzentrierte. Daneben wurde allenfalls noch daran weitergearbeitet, die Fabrikation der Tri-

phenylmethanfarbstoffe, mit der die Teerfarbenindustrie groß geworden war, wissenschaftlich zu fundieren und zu vervollkommen, sowie seit 1874 die technische Herstellung von Eosin und dessen Abkömmlingen einzurichten. Von der in Ansätzen durchaus schon bekannten Möglichkeit, Naphthalinderivate zu Farbstoffsynthesen zu nutzen, machte die Industrie bis in die Mitte der siebziger Jahre wenig Gebrauch. Das änderte sich schlagartig mit dem Jahre 1876, in dem die Pariser Farbenfabrik Poirrier mehrere als "Orangés"¹⁶³⁾ bezeichnete, gelb-orange Farbstoffe in den Handel brachte. Diese hatten den Neid der deutschen Konkurrenz erregt, da sie färbetechnisch außerordentlich leicht zu handhaben waren – Wolle ließ sich mit ihnen direkt färben! – und versprachen, das bis dahin zum Gelbfärben benutzte Gelbholz (Holz des Färber-Maulbeerbaumes *Broussonetia papyrifera* oder *Morus tinctoria*) überflüssig zu machen. Dank der analytischen Fertigkeiten von Chemikern wie Adolf Wilhelm von Hofmann, Otto N. Witt (1853–1915), Peter Griess (1829–1888) und Heinrich Caro (1834–1910) war die Konstitution der nicht durch ein Patent geschützten "Orangés" schon zwei Jahre später aufgeklärt, so daß jedem interessierten Fabrikanten Tür und Tor offenstand, die vielbewunderten neuen Farbstoffe ebenfalls zu produzieren. Den Analysen zufolge waren sie saure Azofarbstoffe, die neben einer Sulfonsäuregruppe auch einen Naphthalinrest enthielten. Der aber konnte nur in das Molekül eingeführt werden, wenn man als Kupplungskomponente die bis dahin noch nie zu diesem Zwecke verwendeten Naphthole benutzte:



RECHERCHES

SUR LA

Transposition moléculaire

DE LA

1.8. DINITRONAPHTALINE en NITRONITROSONAPHTOL

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

ADAM OSER

Ingénieur-chimiste diplômé

GENÈVE

IMPRIMERIE CHARLES ZOELLNER, RUE DU MONT-BLANC, 3

1900

Abb. 38: Ein Blick in diese unter Graebes Anleitung entstandene Doktorarbeit macht einen Sachverhalt deutlich, der gleichermaßen an vielen anderen Dissertationen aufgezeigt werden könnte, die aus seinem Labor hervorgingen: Die analytischen und präparativen Experimentalarbeiten des Graebeschen Arbeitskreises befaßten sich zum größten Teil mit Themen, an denen die Farbstoffindustrie unmittelbar interessiert war. In der vorliegenden Dissertation ging es um die Untersuchung industrierelevanter Naphthalinderivate, wobei der enge Zusammenhang zwischen dem Thema der Arbeit und gewissen Azofarbstoff-Patenten der BASF schon in der Einleitung angesprochen wurde.
(Original: BPU Genf, Signatur Lb.581)

La présente thèse a été exécutée dans un des laboratoires de l'Université de Genève.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon honoré maître,

MONSIEUR LE PROFESSEUR GRAEBE,
ma plus profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a témoigné sans cesse, ainsi que pour les nombreux et précieux conseils qu'il m'a constamment accordés dans le cours de ce travail.

ADAM OSER.

INTRODUCTION

Le 12 Novembre 1895, la « Badische Anilin und Sodafabrik » prenait plusieurs brevets pour la préparation des substances obtenues en traitant à 50° environ, avec un acide sulfurique fumant de concentration déterminée, la 1.8. et la 1.5. dinitronaphtaline. Ces corps avait été découverts par M. Max Isler, chimiste attaché à la maison qui vient d'être citée.

Les brevets en question ne contenaient aucun détail relatif à la composition de ces substances, et ne mentionnaient que quelques résultats d'analyse^s à propos de la 1.8. dinitronaphtaline.

C'est l'étude du produit de transposition de cette dernière qui fait l'objet du présent travail.

Les résultats des analyses déjà effectuées, ainsi que celles que nous avons faites nous-même, cadrent avec la composition $C_{16}H_8O_4N_2$ de la dinitronaphtaline primitive. Une étude plus approfondie de la combinaison en question nous a démontré qu'une même formule brute doit être effectivement attribuée à la dinitronaphtaline et à la substance qui en dérive.

Da zur gleichen Zeit weitere Azofarbstoffe bekannt wurden, zu deren Herstellung ebenfalls bestimmte Naphthalinderivate vonnöten waren, ließ sich absehen, daß den Naphthylaminen, Naphtholen, Aminonaphtholen und ihren jeweiligen Sulfonsäuren im Hinblick auf die Farbstoffchemie eine ungeheure Bedeutung beizumessen war. Die genannten Naphthalinderivate waren sowohl als Diazo- wie auch als Kupplungskomponente einsetzbar und eröffneten, da ja beide zur Farbstoffbildung benötigten Reaktionspartner variiert werden konnten, eine schier unerschöpfliche Zahl von Kombinationsmöglichkeiten. Die eigentliche Entwicklung der Azofarbstoffe, die in den achtziger Jahren zur größten Farbstoffgruppe überhaupt emporstiegen, setzte daher erst ein, nachdem man auf den enormen Wert der Naphthalinderivate aufmerksam geworden war. Die Forschung über Naphthalinabkömmlinge erlebte in den achtziger und neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts folglich einen regelrechten "Boom", ein Trend, der sich ganz deutlich auch in Graebes Publikationsliste widerspiegelt und gleichermaßen an den Themen der von ihm vergebenen Doktorarbeiten zu erkennen ist¹⁶⁴⁾. Der Briefwechsel zwischen Carl Graebe und dem Industriechemiker Heinrich Caro offenbart recht deutlich, daß die Arbeiten, die Graebe und sein Labor in jener Zeit über Naphthalinabkömmlinge ausführten, industrierelevante Grundlagenforschung war, die jeweils in enger Absprache mit der Teerfarbenindustrie unternommen wurde (Abb. 38). Graebe wandte sich mehrfach an Caro und bat im Interesse seiner Studenten um Chemikalienlieferungen und die Erlaubnis, über bestimmte, bei der Badischen Anilin- & Sodafabrik hergestellte Naphthalin- und Azofarbstoffe "analytisch & wissenschaftlich"¹⁶⁵⁾ arbeiten zu dürfen:

"Heute komme ich nun mit einer ganzen Reihe von Fragen & Bitten. Es kommen im Sommer eine Reihe deutscher Chemiker hierher. Ich muß mich mit Material für Arbeiten vorsehen. Ich habe nun an genaue analytische & wissenschaftliche Untersuchung einiger Ihrer Farbstoffe gedacht. Würden Sie damit einverstanden sein, daß dieselben mit Ihnen zusammen oder mit Erwähnung Ihrer Erlaubnis untersucht würden. Ich dachte an Ihr neues Gelb, die Sulfosäure des Binitronaphthols. Dieselbe könnte reducirt & die Biimidoverbindungen dargestellt werden. Ferner würde ich gerne die Bearbeitung des Palatineorange, dessen Formel doch jetzt ziemlich allgemein bekannt ist, übernehmen. Im Vertrauen theile ich Ihnen mit bei Cassella wird β Naphtylamin aus β Naphtol & Ammoniak gemacht. Auch Brüning soll die Methode kennen. Wenn Sie den Moment gekommen glauben, um über diesen Stoff & das β Phenylnaphtylamin zu arbeiten, gleichgültig ob mit Nennung der Herstammung oder nicht, dann theilen Sie mir es freundlichst mit. Vielleicht schreiben Sie mir noch vor dem 15 d. Ihre Ansicht & welche Stoffe ich in dieser Beziehung von der B. Anilin & Soda beziehen kann."¹⁶⁶⁾

Und an anderer Stelle:

"... Zweitens wäre ich Ihnen für einen meiner Praktikanten dankbar, wenn Sie mit der Bearbeitung der Sulfosäure des Naphtalingelbs jetzt einverstanden wären. Derselbe arbeitet schon an dem Naphtalingelb selbst & wäre eine Ausdehnung des Themas sehr erwünscht. Vielleicht dürfte ich Sie dann bitten ... mir 1 kg. der Sulfosäure zu senden."¹⁶⁷⁾

Das Wort "Grundlagenforschung" wurde oben nicht ohne Vorbedacht gewählt: Graebe selbst scheint nämlich nicht direkt an der Neuentwicklung von Azo- und Naphthalinfarbstoffen beteiligt gewesen zu sein. Vielmehr beschränkte er sich darauf, die Konstitution einiger bereits produzierter Farbstoffe aufklären zu helfen bzw. das gleiche für etliche Naphthalinderivate zu leisten, die bei der Fabrikation dieser Farbstoffe eingesetzt wurden. Solange er bereit war, gewisse - von der jeweils kooperierenden Firma diktierte - "Spielregeln" für den Fall der Publikation seiner Forschungsergebnisse zu akzeptieren¹⁶⁸⁾, konnte er mit der Unterstützung der Teerfarbenindustrie rechnen, wenn er darum bat, diese Stoffe charakterisieren und ihre chemischen Eigenschaften studieren zu wollen. Daß derartige Untersuchungen, die z.T. natürlich auch in den fabriks-eigenen Forschungslaboratorien verfolgt wurden, wesentlich dazu beitrugen, das Gebiet der Azo- und Naphthalinfarbstoffe in Breite und Tiefe zu entwickeln, braucht nicht eigens betont zu werden. Man sollte sich aber klar machen, daß eine systematische, wissenschaftliche Erschließung und Fundierung dieses Bereiches der Farbstoffchemie undenkbar gewesen wäre ohne das Wissen um die korrekte Strukturformel des Naphthalins, die die Chemiegeschichte vor allem den Arbeiten Erlenmeyers und Graebes zu verdanken hat¹⁶⁹⁾.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß Graebe in den achtziger und neunziger Jahren auch eine ganze Reihe von Untersuchungen über die Phthalsäure und ihre Derivate durchführte und damit über ein in der chemischen Technik außerordentlich wichtiges Oxidationsprodukt des Naphthalins. Hervorzuheben sind insbesondere seine Arbeiten über verschiedene chlorierte Phthalsäuren, die ihrerseits vor allem zur Darstellung von Eosinabkömmlingen eingesetzt wurden¹⁷⁰⁾. Wenn Graebe und sein Labor also Methoden zur gezielten Synthese definiert substituierter Phthalsäuren und zur Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte entwickelten¹⁷¹⁾, so steckte dahinter de facto das Interesse der Farbstoffindustrie, was am deutlichsten vielleicht in einem Zitat zum Ausdruck kommt, das einer unter Graebes Anleitung angefertigten Doktorarbeit entnommen wurde:

"Zur Darstellung von Eosinfarbstoffen, die einen etwas bläulichen Ton besitzen als das Tetrabromfluorescein, wird bekanntlich in der Industrie eine Dichlorphthalsäure benutzt. Dieselbe ist verschieden von der einzigen in der Literatur beschriebenen Dichlorphthalsäure aus α -Dichlornaphtalintetrachlorid. Auf Veranlassung von Herrn Professor Graebe habe ich dieselbe untersucht und zwar habe ich zu meiner Arbeit ein Material benutzt, welches aus der Farbfabrik von P. Monnet & Cie. in La Plaine bei Genf stammt."¹⁷²⁾



Abb. 39: Ein Ausschnitt aus diesem 1869 entstandenen Ölgemälde war bereits in Abb. 1 zu sehen. Das Bild hält den Moment fest, in dem Graebe und Liebermann vor die Öffentlichkeit traten, um über ihre erfolgreich verlaufene Alizarinsynthese zu berichten. Dazu hatten sie im Jahre 1869, in dem auch dieses Gemälde entstand, zweimal Gelegenheit: Am 11.1.1869 referierten sie vor der noch jungen "Deutschen Chemischen Gesellschaft", deren damaliger Präsident der in der Mitte dargestellte August Wilhelm Hofmann war, über ihre Großtat, und am 15.5.1869 fand, um die Eröffnung des eigens für Hofmann gebauten neuen Laboratoriums der Universität Berlin zu feiern, eine Ausstellung von interessanten Verbindungen und Präparaten statt, bei der Graebe und Liebermann mit der Präsentation ihres synthetischen Alizarins glänzten. Auffallend an diesem nicht von ungefähr ganz in Rottönen gehaltenen Bild ist die äußerst realistische Darstellung der Laborgeräte, z.B. der sektelchartig geformten Schaugläser, der Reagenzienflaschen oder des auf Hochglanz polierten Digestors (Abb. 40). Leider bleibt die Frage offen, wie die Malerin, deren Vater beruflich mit Anilinfarben zu tun gehabt haben soll, zu diesen erstaunlichen Detailkenntnissen gelangte. Man beachte auch die alizarinrot gefärbten, unmittelbar vor Graebe liegenden Stoffstreifen, mit denen bewiesen werden sollte, daß sich das natürliche und das synthetische Alizarin in ihren färbereischen Eigenschaften vollkommen identisch verhielten.
(Original: University of Lowell, Mass., USA)

Taf. CXL

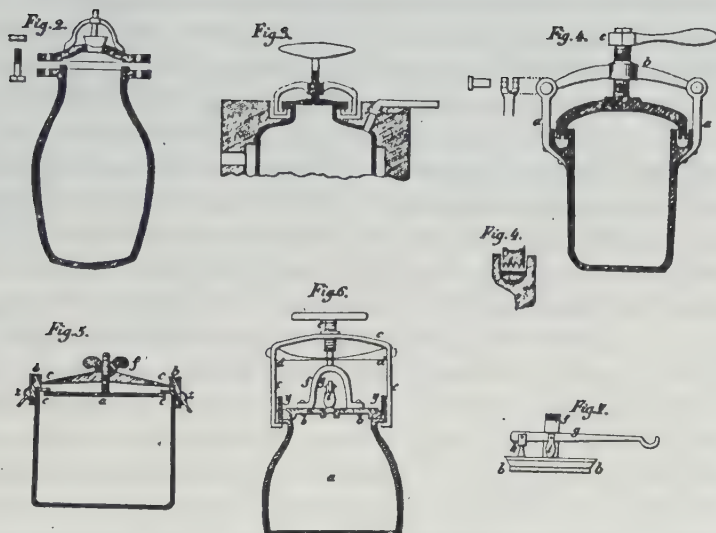


Abb. 40: Auf dem nebenstehenden Gemälde (Abb. 39) ist deutlich sichtbar ein Digestor zu erkennen, eine Art "Druckkochtopf", der mit Schrauben luftdicht verschlossen werden konnte. Digestoren gehörten, wie die einer zeitgenössischen Fachzeitschrift entnommenen Schemazeichnungen zeigen, zur Standardausstattung damaliger Labors. Die einzelnen Modelle unterschieden sich hauptsächlich durch die jeweiligen Verschlußmechanismen. Graebe bediente sich immer dann eines solchen Digestors, wenn er bestimmte Synthesen unter erhöhtem Druck ausführen wollte. Genau solche Reaktionsbedingungen erforderte aber die Bromierung des Anthrachinons zum 2,3-Dibromanthrachinon, dem zentralen Intermediat bei der Graebe-Liebermannschen Alizarinsynthese nach der Brommethode (Abb. 42). Es gilt also festzuhalten, daß die Malerin Anna Merritt sämtliche Apparate und Gerätschaften, die bei der Synthese des Alizarins nach der Brommethode eine Rolle spielten, bis in Details korrekt und präzise wiedergab, so daß der Verdacht nahe liegt, als sei sie bei der entsprechenden Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft persönlich zugegen gewesen oder habe wenigstens eine entsprechende Fotografie als Vorlage benutzt.

Aus: Das Laboratorium, Heft 36 (1835), Tafel CXLII.

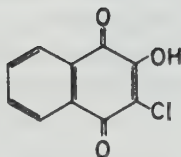
9.8. Das Alizarin

Die in den vorstehenden Kapiteln besprochenen Arbeiten über die Benzo- und Naphthochinone führten Graebe zur Beschäftigung mit einem Thema, das in der Chemiegeschichte auf alle Zeiten mit seinem Namen verknüpft sein wird (Abb. 1 und 39): Gemeint sind natürlich seine zusammen mit Carl Liebermann ausgeführten Untersuchungen über das Alizarin, den roten Hauptfarbstoff aus den Wurzeln einer im deutschen Sprachraum meist Krapp oder Färberröte (*Rubia tinctorum*) genannten Pflanze. Schon im Altertum wurde das "Krapprot" zum Färben von Geweben und zu medizinischen Zwecken benutzt und es blieb bis weit ins 19. Jahrhundert hinein der wichtigste rote Pflanzenfarbstoff überhaupt¹⁷³). Als Graebe und Liebermann im Jahre 1868 die Synthese des Alizarins und damit die Synthese eines der Ältesten von Menschen gebrauchten Naturfarbstoffe gelang, war ihnen in der Tat eine Entdeckung geglückt, die für die Wissenschafts-, Technik-, Wirtschafts- und Sozialgeschichte, ja für die Kulturgeschichte im weitesten Sinne, enorme Bedeutung hatte. Aus diesem Grunde wurde die Geschichte der Alizarinsynthese in der bisherigen Historiographie bereits mehrfach ausgiebig dargestellt und erörtert¹⁷⁴), so daß es erlaubt ist, im folgenden die allgemein bekannten Sachverhalte in aller Kürze zusammenzufassen. Breiter Raum ist dagegen einigen neuen Teilaspekten gewidmet worden, die in der traditionellen Geschichtsschreibung in diesem Zusammenhang noch nie bzw. nur ungenügend berücksichtigt worden sind.

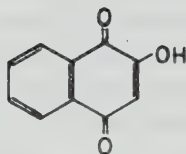
9.8.1. Die Konstitutionsaufklärung des Alizarins

Obwohl der Hauptfarbstoff der Färberröte, das Alizarin (1,2-Dihydroxyanthrachinon), schon 1827 isoliert worden war¹⁷⁵), machte der Versuch, seine Summenformel eindeutig und widerspruchsfrei zu bestimmen, bis 1868 die größten Schwierigkeiten. Das hatte seinen Grund vor allem darin, daß es zu einer Zeit, in der chromatographische Methoden noch nicht zur Verfügung standen, nur in Ausnahmefällen möglich war, chemisch sehr ähnliche Stoffe vollständig voneinander zu trennen. Genau dieses Problem war bei der Aufarbeitung der Krappwurzel gegeben, denn es galt, von den insgesamt neunzehn Anthrachinonderivaten, die in den erntereifen Wurzeln der Krapppflanze enthalten zu sein pflegen¹⁷⁶), genau eines, nämlich das Alizarin, in möglichst reiner Form "herauszupräparieren". Die zahlreichen divergierenden Summenformeln, die in der Fachliteratur bis zum Jahre 1868 für Alizarin diskutiert wurden, zeugen davon, daß die mei-

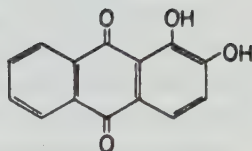
sten Elementaranalysen mit nur unzureichend gereinigten Farbstoffproben ausgeführt worden waren und deshalb zwangsläufig zu falschen Ergebnissen führten. Unter den vielen Formelvorschlägen gab es allerdings einen, der allgemein favorisiert wurde: danach sollte das Alizarin ein Naphthalinderivat sein¹⁷⁷⁾. Diese Annahme war, wie wir heute wissen, falsch, und doch war sie aufgrund in sich konsistenter Analogieschlüsse zustande gekommen; der Fehler bestand darin, daß man einige Gemeinsamkeiten im chemischen Verhalten von Alizarin und gewissen Naphthalinderivaten auf eine nur scheinbare, tatsächlich aber nicht existente, gemeinsame Ursache zurückführte. Weil in der Frühzeit der chemischen Konstitutionsaufklärung häufig mit derartigen Analogieschlüssen gearbeitet wurde, ohne daß man sich Rechenschaft über die Gefahren eines zu monokausalen Denkens ablegte, soll diese Argumentationskette, auch wenn sie zu Fehlinterpretationen führte, hier einmal nachvollzogen werden: Aus der Beobachtung, daß das Alizarin ebenso wie das Naphthalin zu Phthalsäure oxidiert wurde, glaubte man schließen zu dürfen, daß zwischen beiden Substanzen, die sich chemisch offenbar sehr ähnlich verhielten, enge verwandtschaftliche Beziehungen bestünden. Dieser Befund wurde zugunsten jener Analysen ausgelegt, nach denen sich die Summenformel des Alizarins zu $C_{10}H_6O_3$ ergab, einer Formel mithin, die zumindest hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes eine gewisse Beziehung zum Naphthalin $C_{10}H_8$ ausdrückte¹⁷⁸⁾. Fast noch greifbarer als zwischen Alizarin und Naphthalin schien die Verwandtschaft zwischen dem Alizarin und einem ganz bestimmten Naphthalinderivat zu sein: der von Auguste Laurent (1808-1853) dargestellten "Chloroxynaphthalinsäure" (2-Hydroxy-3-chlor-1,4-naphthochinon)¹⁷⁹⁾. Nicht nur, daß beide Verbindungen, das Alizarin und die "Chloroxynaphthalinsäure", in ihrem chemischen Verhalten verblüffende Analogien zeigten: beide gingen z.B. bei Oxidation in Phthalsäure über, reagierten wie Säuren, gaben mit Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure eine Fülle von Farbreaktionen, waren durch Natriumamalgam zu reduzieren und an der Luft zu reoxidieren. Auch die Summenformeln, aus denen man in der Frühzeit der chemischen Konstitutionsforschung bedenkenlos Aussagen über den Charakter einer Verbindung ableitete, signalisierten eine extrem nahe Verwandtschaft, unterschieden sie sich doch nur hinsichtlich eines Atoms: Wo die "Chloroxynaphthalinsäure" $C_{10}H_5ClO_3$ ein Chloratom hatte, saß im Alizarin der vermeintlichen Summenformel $C_{10}H_6O_3$ ein Wasserstoffatom, mit anderen Worten: die "Chloroxynaphthalinsäure" schien ein "gechlortes Alizarin" zu sein!¹⁸⁰⁾



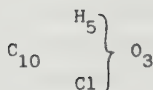
"Chloroxynaphthalinsäure"
(vermeintliches
Monochloralizarin)



"Naphthalinsäure"
(vermeintliches
Alizarin bzw.
vermeintliches
Isomeres des
Alizarins)



Alizarin
(tatsächliche
Strukturformel)



Nun sind Analogien im chemischen Verhalten von "Chloroxynaphthalinsäure" und Alizarin in der Tat vorhanden, haben ihren Grund aber nicht darin, daß beide Verbindungen, wie man damals meinte, Naphthalinderivate sind – Alizarin leitet sich de facto vom Anthracen ab! –, sondern sind durch die gemeinsame Hydroxychinon-Struktur bedingt. Alle Versuche, das Alizarin von der "Chloroxynaphthalinsäure" bzw. von Naphthalin ausgehend zu synthetisieren¹⁸¹⁾, waren daher zwangsläufig zum Scheitern verurteilt. Erstaunlich ist nur, daß man anscheinend so Überzeugt war von der Richtigkeit der einmal aufgestellten Ausgangshypothese über die Konstitution des Alizarins, daß man trotz präparativer Mißerfolge nicht an der Gültigkeit der Theorie zu zweifeln begann, sondern eher mangelnde methodische Fertigkeiten verantwortlich zu machen suchte. An dieser Einstellung änderte sich auch dann nichts, als Martius und Grieb (1829–1888) durch Reduktion des schon erwähnten Naphthalinfarbstoffes "Martiusgelb" endlich zwar eine Verbindung der vermeintlichen Alizarin-Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$ erhalten konnten, doch zugleich feststellen mußten, daß diese – kurzerhand als Alizarin-Isomeres apostrophierte Substanz – mit dem Pflanzen-Alizarin nicht identisch war¹⁸²⁾. Festzuhalten ist jedenfalls, daß im Jahre 1868 eine enge Beziehung zwischen der "Chloroxynaphthalinsäure" und dem Alizarin von den meisten Chemikern als gegeben angesehen wurde. Wenn man sich nun erinnert, daß Graebe im Rahmen seiner Naphthalin-Untersuchungen sowohl mit der "Chloroxynaphthalinsäure" als auch mit dem vermeintlichen Alizarin-Isomeren von Martius und Grieb gearbeitet hatte und daß er es war, der diese beiden Substanzen

erstmal als Derivate eines damals noch unbekannten Naphthochinons betrachtete, so wird verständlich, warum er nun auch das Alizarin, in dem er konsequenterweise ebenfalls eine Chinonstruktur vermutete, in den Kreis seiner Betrachtungen einbezog. Da die Summenformel des Alizarins aber noch nicht mit letzter Sicherheit feststand, ließ sich auf Anhieb nur schwer sagen, von welchem Kohlenwasserstoff sich das Chiron Alizarin eigentlich ableiten sollte, so daß es zunächst einmal galt, die Muttersubstanz des Alizarins herauszubekommen:

"Nachdem der Eine von uns nachgewiesen hat, daß die Chloroxynaphtalinsäure als ein Chinon anzusehen ist, hielten wir es für sehr wahrscheinlich, daß auch das Alizarin in die Klasse der Chinone gehöre. Um diese Ansicht experimentell prüfen zu können, war es zuerst nothwendig, die Constitution¹⁸³⁾ des Kohlenwasserstoffs aufzuklären, der dem Alizarin zu Grunde liegt."

Für das Alizarin-Projekt hatte sich Graebe mit einem etwa gleichaltrigen, bereits promovierten Kollegen zusammengetan, der wie er in Baeyers Laboratorium arbeitete: mit dem aus einer wohlhabenden jüdischen Fabrikantenfamilie stammenden Carl Liebermann (Abb. 41). Die beiden Chemiker waren sich schon als Studenten in Heidelberg begegnet; 1863 hatten sich ihre Wege dann aber getrennt, da Liebermann sein Chemiestudium im heimatlichen Berlin fortsetzte und dann auf Wunsch seines Vaters Benjamin (1812-1901)¹⁸⁴⁾, seinerzeit der größte Kalikohersteller Deutschlands, nach Mülhausen im Elsaß gegangen war, um sich in der Stadt der damals berühmtesten Färbereien und Druckereien Europas¹⁸⁵⁾ als Kolorist auszubilden. Wiewohl dazu bestimmt, die väterliche Textilfabrik dereinst zu übernehmen, entschied er sich schon 1867 für eine Hochschulkarriere¹⁸⁶⁾, die er auch erfolgreich verwirklichen konnte. Liebermann war natürlich ein idealer Partner für eine gemeinsame Arbeit über Alizarin, denn er brachte durch seinen familiären Hintergrund Interesse an Farbstoffchemie mit und verfügte dank seiner praxisorientierten Ausbildung über wertvolle Kenntnisse der Krapp- und Türkischrotfärberei¹⁸⁷⁾. Wie die Zusammenarbeit mit Graebe zustande kam, schilderte Liebermann so:

"Ich habe es stets als eine besondere Gunst des Schicksals dankbar anerkannt, dass es mir vergönnt war, gerade in der Zeit Graebe zu begegnen, wo ich aus einer zweijährigen praktischen Tätigkeit in der Kattun-Färberei und -Druckerei, die ich nach beendetem Studium in Mülhausen i.E. und Berlin betrieben hatte, in das, von meiner Studienzeit her mir lieb gewordene Baeyer'sche Laboratorium an der Gewerbeakademie zurückkehrte, um mich der wissenschaftlichen Laufbahn zu widmen. Während meiner praktischen Tätigkeit war die Krappfärberei und -Druckerei, die damalige Lebensfrage der Kattunfabriken, und die Beschäftigung mit dem eben eingeführten Extrakt Pernod, dem ersten technischen Alizarinfarbstoff, der eine grosse Umwälzung im Kattundruck hervorrief, meine tägliche Beschäftigung gewesen. Als ich Graebe auf unsern gemeinsamen Heimwege vom Laboratorium meine Absicht mitteilte, die Krappfarbstoffe wissenschaftlich zu bearbeiten, erklärte er mir sofort, dass er dieselbe Absicht der Bearbeitung gehabt habe, da diese Farbstoffe offenbar zu seiner Chinongruppe ge-

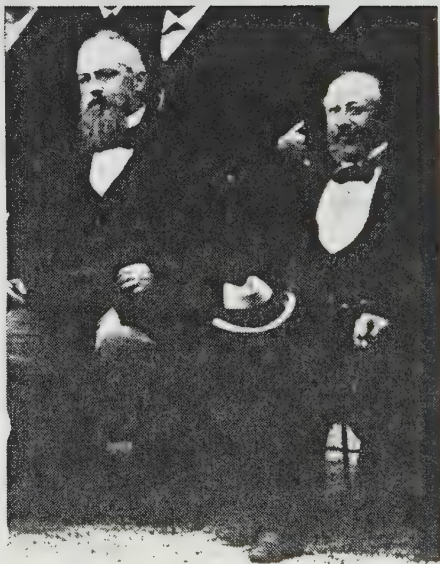
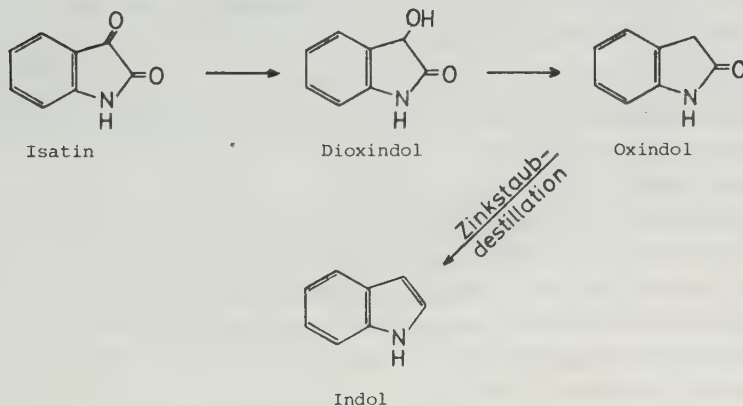


Abb. 41: Ausschnitt aus einem größeren Gruppenphoto, das am 6.10.1895, während der Feier von Baeyers sechzigstem Geburtstag in Starnberg entstand. Nebeneinander sitzen Carl Graebe (links) und Carl Liebermann (rechts), zwei der prominentesten Baeyer-Schüler aus der Berliner Zeit. Obwohl sich die Forschungsschwerpunkte der beiden hier abgebildeten Chemiker nach ihrer bekannten Alizarinsynthese, die ihnen 1868 in Baeyers Labor an der Berliner Gewerbeakademie gelang, nie mehr unmittelbar berührten, blieben sie einander ein Leben lang brieflich verbunden. Ihr Briefwechsel ist im zweiten Band dieser Arbeit erstmals vollständig transkribiert worden.

(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnummer 1276/2)

hörten. So kam schon am nächsten Tage die gemeinsame Arbeit zu Stande, die uns eine Reihe von Jahren in engstem Zusammenarbeiten verbunden halten sollte."¹⁸⁸⁾

Welche der vielen vorgeschlagenen Alizarin-Summenformeln man auch betrachtete -, jede von ihnen enthielt Sauerstoffatome, die aus dem Molekül entfernt werden mußten, wenn man zum unsubstituierten Kohlenwasserstoffgerüst des Alizarins gelangen wollte. Es war ein glücklicher Zufall, daß Baeyer kurz zuvor bei seinen Indigo-Untersuchungen vor einem ähnlichen Problem gestanden hatte: Ihm war es seinerzeit um die Reduktion des Isatins gegangen, das sich allen Bemühungen zum Trotz nur bis zur Stufe des Oxindols reduzieren ließ. Ziel war aber, die Reaktion bis zum sauerstofffreien Indol weiterzuführen:



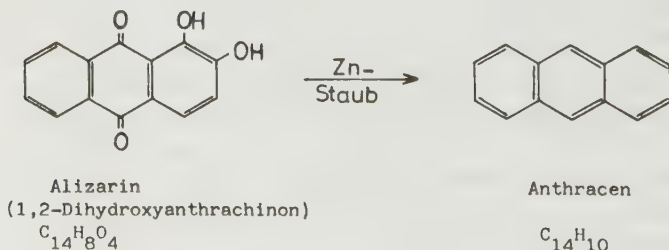
Nachdem Baeyer sich ein halbes Jahr lang ergebnislos mit diesem Problem herumgeschlagen hatte, versuchte er es auf Rat von Carl Stahlschmidt (1831–1902), der an der Gewerbeakademie das Fach Technische Chemie vertrat, schließlich mit einer Methode, die für industrielle Zwecke bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts benutzt wurde, aber in die Laboratoriumspraxis noch keinen rechten Eingang gefunden hatte: der Reduktion mit Hilfe von Zinkstaub¹⁸⁹⁾. Damit was das langgesuchte Mittel der Wahl endlich gefunden. Die Zinkstaubdestillation bescherte Baeyer und seinen Schülern so bemerkenswerte Erfolge bei der Konstitutionsaufklärung organischer Naturstoffe, daß sie bald zum präparativen Standardrepertoire jedes wissenschaftlich arbeitenden Chemikers zählte. Wenn man dem Bericht Richard Willstätters (1873–1942) Glauben schenkt, so geschah es wohl auf ausdrücklichen Wunsch Baeyers, als Graebe und Liebermann die bewährte Reduktionsmethode ihres Lehrers nun auch auf das Alizarin anwandten:

"Es war Baeyers Einfall und Wunsch gewesen, Graebe sollte die Zinkstaubdestillation auf Alizarin anwenden, um seine Stammsubstanz herauszuschälen und die Konstitution klarzulegen. Graebe hatte aber keine Neigung, diesem Rat zu folgen. Er antwortete: "Machen Sie es doch selber!"; die Zinkstaubdestillation sei Baeyers Verfahren, und es stehe Baeyer zu, sie anzuwenden. Schließlich gab Baeyer seiner Anregung eine bestimmtere Form: "Graebe, Sie sind mein Assistent, ich befehle Ihnen, Alizarin über Zinkstaub zu destillieren!" Mit diesen Worten hat mir Baeyer den Hergang erzählt."¹⁹¹⁾

Mag diese Schilderung wahr sein oder nicht, fest steht jedenfalls, daß Graebe dem fachlichen Können und dem laufenden Forschungsprogramm Baeyers abermals sehr verpflichtet war, als sich die Zinkstaubdestillation auch im Falle des Alizarins als probates Mittel erwies. Interessant ist, daß Graebe und Liebermann vor Ausführung ihres Reduktionsversuches offenbar schon nicht mehr daran glaubten, daß das Alizarin ein Naphthalinderivat sei, denn sonst hätten sie eigentlich damit rechnen müssen, bei ihrer Abbaureaktion Naphthalin zu erhalten. Stattdessen schrieb Graebe:

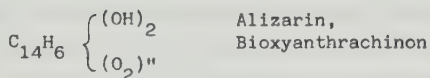
"Die Ansicht, daß das Alizarin ein Chinon sei, war, wie in der ersten Publikation richtig steht, die Veranlassung zu unserer Untersuchung. Als wir den ersten Versuch mit Zinkstaub anstellten¹⁹²⁾, hatten wir gar keine Ansicht über das zu erwartende Product uns gebildet."

Am Freitag, den 21.2.1868 wurde die Zinkstaubreduktion des Alizarins in Angriff genommen¹⁹³⁾. Auch am Wochenende wurden die Versuche fortgesetzt und am Montag, den 24.2.1868 – Graebes siebenundzwanzigstem Geburtstag! –, konnten Graebe und Liebermann in der abendlichen Sitzung der chemischen Gesellschaft bereits das erste greifbare Resultat ihrer Arbeit mitteilen¹⁹⁴⁾. Es lautete: Alizarin läßt sich mit Zinkstaub zu einem einzigen Reaktionsprodukt reduzieren, welches mit dem bereits bekannten Anthracen $C_{14}H_{10}$ in jeder Beziehung identisch ist.



Damit stand zweifelsfrei fest, daß es sich beim Alizarin nicht um ein Naphthalin-, sondern um ein Anthracenderivat handelte. Ohne nochmals eine Elementaranalyse auszuführen¹⁹⁵⁾, war nun auch klar, welche der vielen zur Diskussion stehenden Alizarin-Summenformeln die allein richtige sein mußte: Einer

weiteren Überlegung wert waren sowieso nur noch die, in denen wie im Anthracen ein C_{14} -Kohlenstoffgerüst vorlag. Da Graebe und Liebermann aufgrund der Analogien zwischen Alizarin und den Naphthochinonen sicher waren, es mit einem Chinonderivat zu tun zu haben, konnten sie mit Hilfe rein formaler Überlegungen alle früheren Elementaranalysen verwerfen bis auf eine, nach der das Alizarin die Summenformel $C_{14}H_8O_4$ hatte und sich folglich als "Bioxanthrachinon" (Dihydroxyanthrachinon) auffassen ließ:



Das Alizarin ist mithin nicht isomer mit dem Oxynaphtochinon $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (O_2)'' \end{array} \right.$, welches sich vom Naphtalin ableitet und aus dem, wie wir fanden, durch Zinkstaub Naphtalin entsteht.¹⁹⁶⁾

Obwohl Graebe und Liebermanns Vorstellungen über die Konstitution des Alizarins zu diesem Zeitpunkt noch mit etlichen Unschärfen behaftet waren – sie wußten beispielsweise noch überhaupt nichts über die Stellung der Hydroxylgruppen am Ring, über die Position der Chinogruppe, und schrieben dem Anthracen damals irrthümlicherweise auch noch die Strukturformel des Phenanthrens zu¹⁹⁷⁾ –, so war mit ihrer Arbeit doch zweifellos ein großer Schritt auf dem Wege zur Strukturaufklärung eines der wichtigsten Naturfarbstoffe jener Tage getan. Mit einigem Recht konnte Graebe deshalb seinen Eltern von der "wohlgelungenen" Untersuchung berichten:

"Ich habe dieses Jahr meinen Geburtstag selbst durch eine wohlgelungene Arbeit, deren Fundament ich am 24. ds. legte^[1] gefeiert; durch Baeyer wurde mir am anderen Tage eine ebenso lebenswürdige wie schöne Nachfeier bereitet. Da beide Begebenheiten im Zusammenhang stehen, so muß ich in der Erzählung etwas zurückgreifen, um sie Euch mittheilen zu können. Im Anschluß an meine beiden letzten Arbeiten, von denen ich die eine in Frankfurt vorgetragen & mit der anderen mich bisher beschäftigt [habe], war es schon längere Zeit mein Plan den Farbstoff des Krapps, welcher ja technisch eine große Wichtigkeit besitzt und über den man trotz vieler Arbeiten noch im Unklaren war, zu untersuchen. Um nun rascher vorwärts zu kommen, habe ich mich mit Dr. Liebermann, der in unserem Laboratorium arbeitet, associirt. Vergangenen Freitag machten wir uns mit Energie an die Arbeit, und waren so glücklich gleich in das richtige Fahrwasser zu kommen; der Sonntag wurde im Laboratorium verlebt und den Montag waren wir um 7 Uhr abends soweit, daß wir in der um 7 1/2 Uhr beginnenden Sitzung der chemischen Gesellschaft ein sehr wichtiges Resultat mittheilen konnten. Unvorbereitet, wie ich in der That war, trug ich kurz das Wichtigste vor. Dies war die erste Feier. Den andern Tag war bei Baeyer eine chemische Herrengesellschaft, bestehend aus lauter näheren Bekannten. Als wir zu Tische gin-

gen, lag auf meinem Platze ein Kranz von Azaleen, die die Farbe des Alizarins (krapproth) besaßen. Baeyer brachte dann einen Toast auf Dr. Liebermann¹⁹⁸⁾ dessen Geburtstag am 23. Februar war, auf mich & auf unsere Arbeit aus.

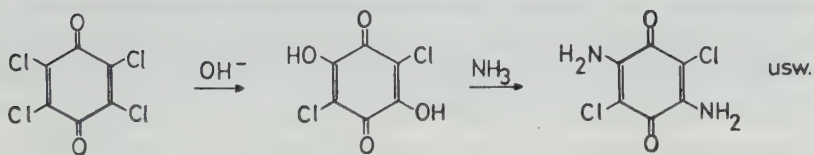
Als Graebe und Liebermann ihre Vorstellungen über die Summen- und Konstitutionsformel des Alizarins nun auch durch einen - vom Anthracen ausgehenden - Syntheseversuch bestätigen wollten, gingen sie einen Weg, der bei damaligen Strukturaufklärungen durchaus üblich war: auf die Abbau- und Derivatisierungsreaktionen folgte im allgemeinen der Versuch, das bewußte Molekül aus einfacheren, zuvor ermittelten "Grundbausteinen" aufzubauen. Im Falle des Alizarins hatten alle derartigen Bemühungen allerdings von vornherein eine Dimension, die weit darüber hinaus ging, lediglich gewissen theoretischen Anschauungen eine wissenschaftliche Absicherung und Stütze zu geben. Bereits jene Forscher, die vor Graebe und Liebermann probiert hatten, das Alizarin (damals noch aus Naphthalinderivaten) zu synthetisieren, reizte ganz unverhohlen die **technische** Bedeutung einer möglichen künstlichen Alizarindarstellung:

"Redenkt man, daß das Alizarin nach Robiquet's und Schunck's Versuchen nicht nur dieselben Farben wie Krapp erzeugt, sondern selbst vor dem Rohmaterial Vortheile darbietet; berücksichtigt man die sehr geringe Menge von Alizarin, deren man zum Färben bedarf; den geringen Werth des Naphtalins, welches bei der Leuchtgasbereitung jetzt in großer Menge gewonnen wird: so wird man einsehen, daß, wenn selbst eine sehr umständliche und weitläufige Behandlungsweise zur Umwandlung von Naphtalin in Alizarin erforderlich seyn sollte, die technische Anwendung doch Vortheile darbieten könnte."¹⁹⁹⁾

9.8.2. Die Synthese des Alizarins

Leider wissen wir über die allerersten Syntheseveruche Graebes und Liebermanns kaum Bescheid. Einer Äußerung Liebermanns ist aber zu entnehmen, daß "der sofort in Aussicht genommene Wiederaufbau des Alizarins einige Misserfolge ergab, die jedoch durch ein genaueres Studium des Anthracens und seiner Derivate beseitigt werden konnten"²⁰⁰⁾. Sicher ist, daß die beiden Chemiker zunächst einen Weg suchten, auf dem sie das Anthracen bequem in ein zweifach halogeniertes Anthrachinon überführen konnten. Das so gewonnene Dichlor- bzw. Dibromanthrachinon wollten sie dann mit Alkalien behandeln, in der Hoffnung, daß dabei die Halogen- durch Hydroxylgruppen substituiert würden. Diese Synthesestrategie war durchaus überlegt und stützte sich auf Erfahrungen, die Graebe bei seinen vorausgegangenen Chinon-Untersuchungen hatte machen können: Schon 1867 war ihm nämlich aufgefallen, daß halogenierte Chinonderivate (z.B.

Chloranil) sehr leicht nucleophile Austauschreaktionen eingehen, durch die eine Fülle verschiedener Substituenten, unter anderem auch Hydroxylgruppen, in das Molekül eingeführt werden können, z.B.:

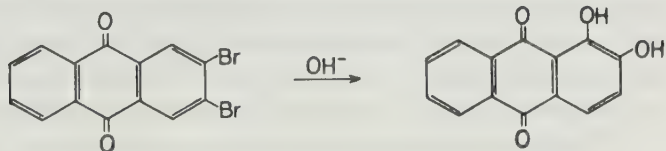


Chloranil

"Chloranilsäure"
(2,5-Dichlor-3,6-dihydroxy-
1,4-benzochinon)

"Chloranilamid"
(2,5-Diamino-3,6-
dichlor-1,4-benzo-
chinon,

Noch im Spätherbst des Jahres 1868 gelang es den beiden Chemikern, diesen Reaktionstyp auch auf halogenierte Anthrachinonderivate zu übertragen: Sie hatten es, unterstützt von einem gehörigen Quentchen Glück, in der Tat geschafft, genau jenes zweifach bromierte Anthrachinonisomere darzustellen, aus dem durch Alkalischmelze unter Umlagerung Alizarin entsteht²⁰¹⁾:



2,3-Dibromanthrachinon

1,2-Dihydroxyanthrachinon

So gering auch die erste, im Reagenzglas gewonnene Menge war, sie reichte aus, um das entstandene Reaktionsprodukt eindeutig als Alizarin zu identifizieren. Es ist kennzeichnend für die Situation, daß Graebe und Liebermann **sofort** an eine **industrielle** Verwertung ihrer Synthese dachten. Wie fast alle Hochschulchemiker ihrer Zeit, gefielen sich die beiden in späteren Selbstdarstellungen immer darin, nach außen die Rolle uneigennütziger, nur an der reinen Wissenschaft interessierter Forscher zu spielen, die an der wirtschaftlichen Nutzung ihrer Ergebnisse keinerlei Interesse zeigen²⁰²⁾. So schrieben sie in ihrem materialreichen, leider nur in einigen wenigen Exemplaren erhaltenen "Alizarinbericht" über sich selbst:

"Die Entdeckung des künstlichen Alizarins ist das Ergebniss einer Untersuchung, welche von Gräbe und Liebermann unternommen wurde, um näheren Einblick in die Constitution des wichtigsten Krappfarbstoffs zu gewinnen, also um ein rein wissenschaftliches Problem zu lösen."²⁰³⁾

Daß diese Darstellung nur eine Teilwahrheit war, dürfte nach den vorstehenden Zitaten deutlich geworden sein: Alle Versuche, zu einer gangbaren Alizarinsynthese zu gelangen, wurden seit jeher beflügelt und motiviert von der Hoffnung, eine derartige Reaktion möglicherweise auch technisch nutzen zu können, ein Gedanke, der spätestens seit Spätherbst 1868 alle weiteren Überlegungen und Handlungen der zwei erfolgreichen Baeyer-Schüler beherrschte und lenkte:

- 1) Graebe und Liebermann ließen sich ihren Syntheseweg trotz aller seiner Mängel patentieren, ein Schritt, der völlig überflüssig gewesen wäre, wenn es ihnen nur um einen wissenschaftlichen Beweis der von ihnen postulierten Alizarinformel gegangen wäre.
- 2) Bezeichnend ist weiterhin, daß sie ihr Darstellungsverfahren **zuerst** patentieren ließen und **erst dann** die wissenschaftliche Welt von der ihnen gelungenen Synthese unterrichteten: In Preußen wurde der entsprechende Patentantrag am 18.11.1868 gestellt, allerdings erst am 23.3.1869 genehmigt²⁰⁴⁾. In Frankreich hatte das Alizarinpatent auf die Brommethode dagegen schon vom 14.12.1868 an Gültigkeit²⁰⁵⁾, in England seit dem 18.12.1868²⁰⁶⁾. Die Öffentlichkeit erfuhr erst im neuen Jahr, genauer gesagt am 11.1.1869, von der bald vielbewunderten "Großtat": Auf einer Sitzung der Berliner Chemischen Gesellschaft berichteten Graebe und Liebermann von der "künstlichen Alizarinbildung", zeigten Präparate des durch Sublimation gereinigten synthetischen Farbstoffes vor und reichten Baumwollstreifen mit den ersten Ausfärbungen herum (Abb. 1 und 39)²⁰⁷⁾. Über die chemischen Details ihrer Synthese hüllten sie sich zunächst noch in Schweigen, das sie erst brachen, als im April 1869 der Inhalt ihres französischen Alizarinpatentes in einem vielgelesenen Fachjournal, dem "Moniteur Scientifique", veröffentlicht wurde²⁰⁸⁾. Obwohl sie im Januar 1869 nicht mehr verlauten ließen als dieses:

"Wir haben aus dem Anthracen künstlich Alizarin dargestellt. Die Eigenschaften des von uns gewonnenen Products, sowie die Farben, die wir mit demselben auf gebeizter Baumwolle erhielten, beweisen vollkommen die Identität des künstlichen Alizarins mit dem aus der Krappwurzel ... Die Methoden, die zu obigem Resultate geführt haben und die wir später beschreiben werden, bestätigen die Richtigkeit der von uns früher für Alizarin aufgestellten rationellen Formel."²⁰⁹⁾

konnten sie es sich aber nicht verkneifen, schon zu diesem Zeitpunkt laut darüber zu spekulieren, welche enormen Folgen für die Entwicklung der chemischen Industrie, aber auch für die Textilfärberei und den Krapp-Anbau bevorstünden, wenn es gelänge, auf der Basis ihrer Synthese eine entsprechende Alizarin-Industrie aufzubauen:

"Von welcher Wichtigkeit unsere Entdeckung für die Krappindustrie sein wird, wenn es gelingt dieselbe technisch verwendbar zu machen, brauchen wir nicht ausführlich hervorzuheben. Der enorme Verbrauch von Krapp in der Kattundruckerei, die großen Strecken fruchtbaren Bodens, die zu dessen Anbau nöthig sind, sprechen hinreichend klar für die Bedeutung, welche ein neuer Industriezweig erlangen würde, der auf der künstlichen Darstellung des Alizarins aus einem Bestandtheil des Steinkohlentheeröls beruht."²¹⁰⁾

- 3) Daß der Gedanke an eine wirtschaftliche Nutzung der Alizarinsynthese für Graebe und Liebermann absoluten Vorrang vor rein wissenschaftlichen Belangen hatte, zeigt sich auch, wenn man die genannten Patentschriften vom November bzw. Dezember 1868 mit den uns vorliegenden Briefen aus dieser Zeit vergleicht. Ein solcher Vergleich macht ganz deutlich, daß es Graebe und Liebermann zunächst nur darauf angekommen war, sich in **aller Schnelle möglichst umfassende Vorrechte** in den damals am weitesten industrialisierten Ländern Europas zu sichern. Die Patentanmeldung erfolgte deshalb schon zu einem Zeitpunkt, als das Bromverfahren selbst **noch völlig "unausgegoren"** war. Wenn in den entsprechenden Patentschriften also gekonnt schwammige Beschreibungen der Brommethode zu finden sind, so liegt das nur zum Teil daran, daß man sich vor unliebsamen Nachahmern natürlich durch Verschweigen entscheidender Details und Operationsschritte zu schützen suchte. In unserem Zusammenhang ist viel wichtiger die Tatsache, daß Graebe und Liebermann, die beide im kaufmännischen Denken erzogen worden waren, von der Aussicht, eine Fabrikation des Alizarins initiieren zu können, wie elektrisiert schienen und sich deshalb ein Verfahren schützen ließen, das sie selber erst in vagen Umrissen erarbeitet hatten. Ihr Weg war so, wie er in den 1868 genommenen Patenten beschrieben ist, für technische Zwecke völlig unbrauchbar und bestenfalls dazu geeignet, Alizarin im Labormaßstab, d.h. in Gramm-Mengen, zu produzieren. Die uns erhaltenen Briefe zeigen, daß es Graebe und Liebermann erst im Sommer 1869, also ein halbes Jahr **nach** Patentanmeldung gelang, einige entscheidende Schwachpunkte ihrer Methode so weit zu verbessern und auszuarbeiten, daß sie zumindest den patentrechtlichen Vorschriften genügen und den entsprechenden Ämtern die zur Aufrechterhaltung der Patente verlangten detaillierten Fabrikationsvorschriften²¹¹⁾ vorlegen konnten.

9.8.2.1. Die Brommethode

Graebes und Liebermanns Brommethode hat technisch keine Rolle gespielt und wurde – wenn überhaupt – nur kurzzeitig und "pro forma" benutzt, um bestimmten, durch das Patentrecht diktierten Bestimmungen Genüge zu tun²¹²⁾. Genau dadurch entstand aber eine Situation, die für den modernen Historiker etwas mißlich ist: Es ist fast unmöglich, an detaillierte Information über diese Methode zu kommen, die schon in den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts nur noch historische Bedeutung besaß und deshalb bereits in zeitgenössischen Darstellungen mit lapidaren Worten wie diesen abgehandelt wurde:

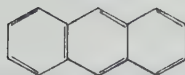
"Die obigen Methoden, welche jetzt in technischer Beziehung nur noch historisches Interesse haben und deshalb ohne weitere Details beschrieben sind, machen den Gegenstand der Patente aus, welche in England am 18. November 1868 und dann auch in Frankreich, Preussen, den meisten deutschen Staaten, Oesterreich, Russland und Amerika genommen wurden."²¹³⁾

Auch in der Sekundärliteratur unserer Tage hat man sich nie die Mühe gemacht, die Brommethode wenigstens grob zu rekonstruieren. Unter Benutzung der genannten Patente und der im zweiten Band dieser Arbeit veröffentlichten Briefe läßt sich diesem Manko allerdings abhelfen.

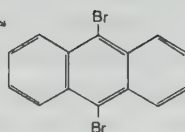
Zunächst muß gesagt werden, daß man korrekterweise zwischen **zwei** Brommethoden zu unterscheiden hat, die allerdings einige Gemeinsamkeiten aufwiesen (Abb. 42): Beide gingen von Anthracen aus und in beiden trat als zentrales Zwischenprodukt das 2,3-Dibromanthrachinon auf, das unter den Bedingungen einer Alkalischemelze zu Alizarin umgesetzt wurde. Die Unterschiede bestanden lediglich darin, **wie** man vom Anthracen zum 2,3-Dibromanthrachinon gelangte.

a) Die "erste" Brommethode

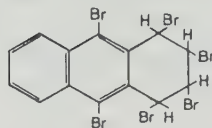
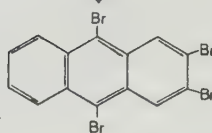
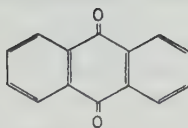
In den zahlreichen bisher vorliegenden Artikeln über die Entdeckungsgeschichte und die historische Bedeutung der Alizarinsynthese wird mit keinem Wort erwähnt, daß der viel gefeierte erste Syntheseweg, den Graebe und Liebermann fanden, zu nicht unbeträchtlichen Teilen einer ordentlichen Portion Glück zu verdanken war: Geplant war, Anthracen zuerst zum Anthrachinon zu oxidieren, dieses direkt ins zweifach halogenierte Anthrachinonderivat zu überführen und dann eine Alkalischemelze anzuschließen (Abb. 42). Wir wollen hier nicht auf Schwierigkeiten grundsätzlicher Art eingehen, die auch bei anderen, damals entwickelten Alizarinsynthesen eine Rolle spielten, z.B. Fragen der Beschaffung und Reinigung des Anthracens sowie des günstigsten Oxidationsmittels zur Darstellung von Anthrachinon, sondern uns darauf beschränken, jene Probleme zu

Erste Brommethode

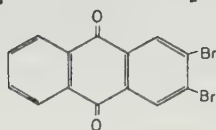
Anthracen

Zweite Brommethode

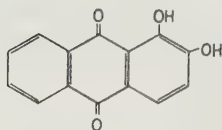
9,10-Dibromanthracen

1,2,3,4,9,10-Hexabrom-
tetrahydroanthracen2,3,9,10-Tetrabrom-
anthracen

Anthrachinon



2,3-Dibromanthrachinon



Alizarin

Abb. 42: Alizarinsynthese nach der für industrielle Zwecke unbrauchbaren Brommethode. Das zentrale Intermediat hierbei ist das 2,3-Dibromanthrachinon, zu dessen Darstellung Graebe und Liebermann zwei verschiedene Wege angaben.

schildern, die typischerweise bei der "ersten" Brommethode auftraten: Komplikationen ergaben sich zunächst aus der großen chemischen Stabilität des Anthrachinons, das von Halogenen nur schwer angegriffen wird²¹⁴). Da eine Chlorierung mißlang, verlegten sich Graebe und Liebermann auf die Bromierung, die bei den von ihnen gewählten Reaktionsbedingungen (100°C; Einwirkung stöchiometrischer Mengen Brom auf Anthrachinon im Digestor) in der Tat zu einem zweifach bromierten Anthrachinonderivat führte (Abb. 40). Ohne sich Gedanken darüber gemacht zu haben, daß die zwei Bromatome theoretisch ja die verschiedensten Stellungen am Anthrachinongerüst einnehmen könnten, gingen sie allem Anschein nach wie selbstverständlich davon aus, daß das entstandene "Dibromanthrachinon" durch Alkalischmelze automatisch das mit dem Alizarin identische "Dihydroxyanthrachinon" liefern würde²¹⁵). Wir wissen heute, daß die Reaktion in Wirklichkeit nicht so einfach und geradlinig abgelaufen sein konnte und daß viele unvorhersehbare Zufälle mitgespielt haben mußten, als Graebe und Liebermann mit ihrer Operation wirklich Alizarin (1,2-Dihydroxyanthrachinon) erhielten und nicht eines der anderen möglichen Dihydroxyanthrachinon-Isomeren: Modernen Literaturangaben zufolge bildet sich bei den oben genannten Reaktionsbedingungen nämlich bevorzugt das 2,7-Dibromanthrachinon²¹⁶), so daß es offenbar einer Nebenreaktion zu verdanken war, daß außerdem noch das 2,3-Dibromanthrachinon entstanden war. Dieses lieferte bei der Alkalischmelze dank einer Umlagerungsreaktion dann tatsächlich Alizarin (1,2-Dihydroxyanthrachinon) und nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, Hystazarin (2,3-Dihydroxyanthrachinon)²¹⁷). Die Position der beiden Bromatome im "Dibromanthrachinon" entsprach also keineswegs, wie Graebe und Liebermann stillschweigend wähnten, der Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Alizarin! Aber wie auch immer, die Synthese war auf diesem Wege jedenfalls geglückt, wenn auch in denkbar schlechten Ausbeuten. Aus diesem Grunde war auch Graebe und Liebermann klar, daß diese Darstellungsmethode bestenfalls als rein wissenschaftlicher "Konstitutionsbeweis" zu gebrauchen war, nicht aber für technische Zwecke. Daher sannten sie darauf, das wichtige Zwischenprodukt 2,3-Dibromanthrachinon auf einem etwas eleganteren Weg zu gewinnen.

b) Die "zweite" Brommethode

Nach dieser zweiten Variante (Abb. 42) wurde das Anthracen nicht erst zu Anthrachinon oxidiert und dann bromiert, sondern umgekehrt, in einer Mehrstufenreaktion erst bromiert und dann oxidiert. Bei der Konzeption dieses Reaktionsweges kam Graebe und Liebermann eine Beobachtung zugute, die sie im Verlaufe

ihrer allgemeinen "Vorstudien" über das Anthracen und seine Derivate hatten machen können. Daher war ihnen bekannt, daß man nicht nur relativ leicht ein zweifach bromiertes Anthracenderivat herstellen kann – wir wissen heute, daß sie damals das 9,10-Dibromanthracen in den Händen gehabt haben müssen –, sondern daß dieses bromierte Anthracenderivat auch bequem zum Anthrachinon zu oxidieren war, bequemer jedenfalls als das unsubstituierte Anthracen²¹⁸⁾:

"Auffallend ist das Verhalten [d.h. des "zweifach gebromten Anthracens"] gegen Salpetersäure, von welcher sie [d.h. die Verbindung] beim Kochen im offenen Gefäß leichter als Anthracen in Anthrachinon ($C_{14}H_8O_2$) verwandelt wird, indem das Brom aus derselben vollständig eliminiert wird und an die Stelle der beiden Haloidatome zwei Atome Sauerstoff eintreten."²¹⁹⁾

Ziel war nun aber nicht, Anthrachinon darzustellen, sondern, wie oben schon gesagt, 2,3-Dibromanthrachinon. Aus diesem Grunde gingen Graebe und Liebermann auch nicht von **zweifach** bromiertem Anthracen aus – das hätte bei der Oxidation ja nur Anthrachinon ergeben –, sondern vom **vierfach** bromierten. Der ganze Witz ihres "zweiten" Bromverfahrens bestand eigentlich darin, dieses 2,3,9,10-Tetrabromanthracen darzustellen. Während man aus den einschlägigen Veröffentlichungen der beiden Forscher nur erfährt, daß man "dasselbe auf einem indirecten Wege aus Anthracen erhält"²²⁰⁾ – die Patentschriften drückten sich ebenso verklausuliert aus –, wissen wir nur aus einem Brief, daß sich hinter dem "indirekten Weg" in Wirklichkeit eine komplizierte Mehrstufenreaktion verbarg: In der ersten Reaktionsstufe wurde das in Schwefelkohlenstoff gelöste Anthracen zunächst durch Einwirkung von Brom in das 9,10-Dibromanthracen überführt:

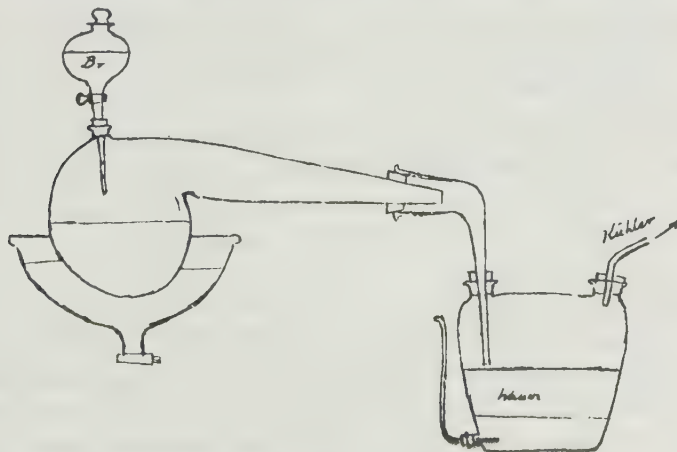


Abb. 43: Skizze zur Erläuterung der Brommethode.
Aus einem Brief Heinrich Caros, vgl. diese
Arbeit, Bd.2, S. 764.

Wie Graebe im Juni 1869, also **nach** der überstürzten Patentanmeldung, herausfand, war es wichtig, bei dieser Reaktion zuvor durch Sublimation gereinigtes Anthracen einzusetzen. Das war ein im Hinblick auf gute Ausbeuten sehr wichtiges Detail, das Graebe, wie das nachfolgende Zitat zeigt, seinem Mitarbeiter Liebermann nur brieflich mitteilte, während er in seinen Veröffentlichungen auf einen entsprechenden Hinweis verzichtete:

"Das Sublimiren des Anthracens geht sehr gut & dies ist von großer Wichtigkeit. Aus sublimirtem Anthracen habe ich genau die theoretische Ausbeute von $C_{14}H_8Br_2$ erhalten, so daß dieser Punkt, der uns noch keine befriedigenden Resultate²²¹ ergeben hatte, abgeschlossen ist."

Das entstandene 9,10-Dibromanthracen wurde dann abfiltriert, gewaschen und getrocknet und bildete in dieser Form das Edukt für die zweite Reaktionsstufe, in der es in einer geschlossenen Kammer so lange der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt wurde, bis es vier Atome Brom addiert und in ein "Bibromanthracentetrabromid" (1,2,3,4,9,10-Hexabromtetrahydroanthracen) übergegangen war:

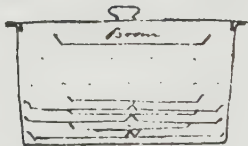


Abb. 44: Skizze zur Erläuterung der Brommethode.

Aus einem Brief Heinrich Caros, vgl. diese Arbeit, Bd.2, S. 765.

Anscheinend war es sehr wichtig, die Darstellung dieser Additionsverbindung in zwei getrennten Bromierungsschritten ablaufen zu lassen. Auch dieser Sachverhalt wird in einem Brief Graebes sehr viel deutlicher als in allen einschlägigen Veröffentlichungen, die er zu diesem Thema publizierte:

"Ich bin tüchtig vorangekommen & habe lange nicht mit so viel Eifer & Vergnügen experimentirt. ... Irre ich mich nicht so habe ich heute aus 5 gr Anthracen 2 1/2 gr Alizarin erhalten. Viel weniger sicher nicht. Ich habe jetzt die feste Überzeugung, daß man aus Anthracen das gleiche Gewicht Alizarin erhalten wird. Theilen Sie Niemand (Ihre Frau ausgenommen) mit, daß unsere Sache gut steht. Enttäuschungen werden wir wohl noch manche durch zu machen haben. Vor Allem darf aber Niemand veranlaßt werden sich mit dem Alizarin zu beschäftigen. Es ist unangenehm, daß Borgmann soviel weiß; wir dürfen ihn keinesfalls darin bestärken, daß die Darstellung von $C_{14}H_8Br_2Br_4$ in zwei Operationen von so großer Wichtigkeit²²² ist. Vom Sublimiren erwähnen Sie nichts, auch Baeyer gegenüber nicht."

Dieses Zitat ist in mehrfacher Hinsicht sehr interessant, nicht zuletzt, weil hier ganz deutlich ausgesprochen wird, daß Graebe nach dieser "zweiten" Brommethode noch im Juni 1869 das Alizarin nur im Gramm-Maßstab herstellen konnte. Angesichts der Tatsache, daß man bei der technischen Verwirklichung dieses Verfahrens mit riesigen Mengen des teuren und zudem die Schleimhäute stark reizenden Broms hätte arbeiten müssen, ist es verständlich, daß allen Alizarin-Synthesen, die direkte Bromierungsschritte vorsahen, keine allzu große Zukunft beschieden war.

Einschränkend muß allerdings gesagt werden, daß William Henry Perkin, der sich in seiner Teerfarbenfabrik in Greenford Green seit 1869 ebenfalls auf die Alizarinfabrikation geworfen hatte, unter anderem einen Syntheseweg entwickeln und technisch auch realisieren konnte, bei dem das Anthracen durch Chlorierung ins 9,10-Dichloranthracen überführt wurde. Perkin bediente sich also einer Methode, die der von Graebe und Liebermann entwickelten "zweiten" Brommethode durchaus analog war, zumindest was die erste Reaktionsstufe anbelangte (Abb. 45). Der einzige Unterschied bestand nur darin, daß Perkin mit Chlor statt mit Brom arbeitete:

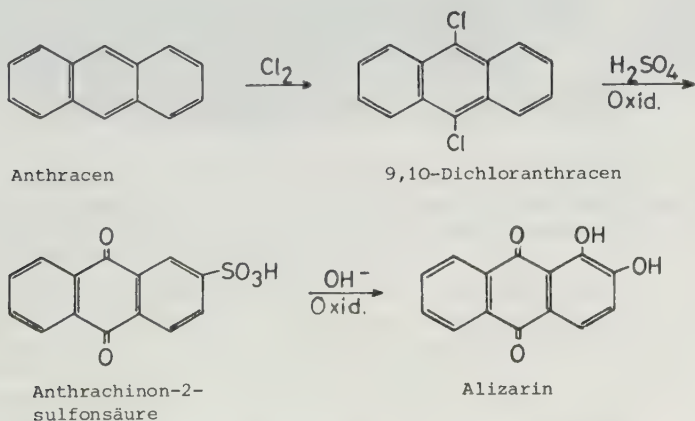


Abb. 45: Perkins Alizarinsynthese über das 9,10-Dichloranthracen.
Aus: Houben (1929), S. 350.

Leider können wir hier nicht ausführlich auf Perkins Syntheseweg eingehen²²³⁾. Die wissenschaftliche und technische Entwicklung der zahlreichen damals vorgelegten Alizarinsynthesen wäre eine eigene, zweifellos sehr lohnende Arbeit wert, zu der der Quellenband, der zusammen mit dieser Dissertation vorgelegt wurde, reichlich Material liefern würde. Hier soll nur hervorgehoben werden,

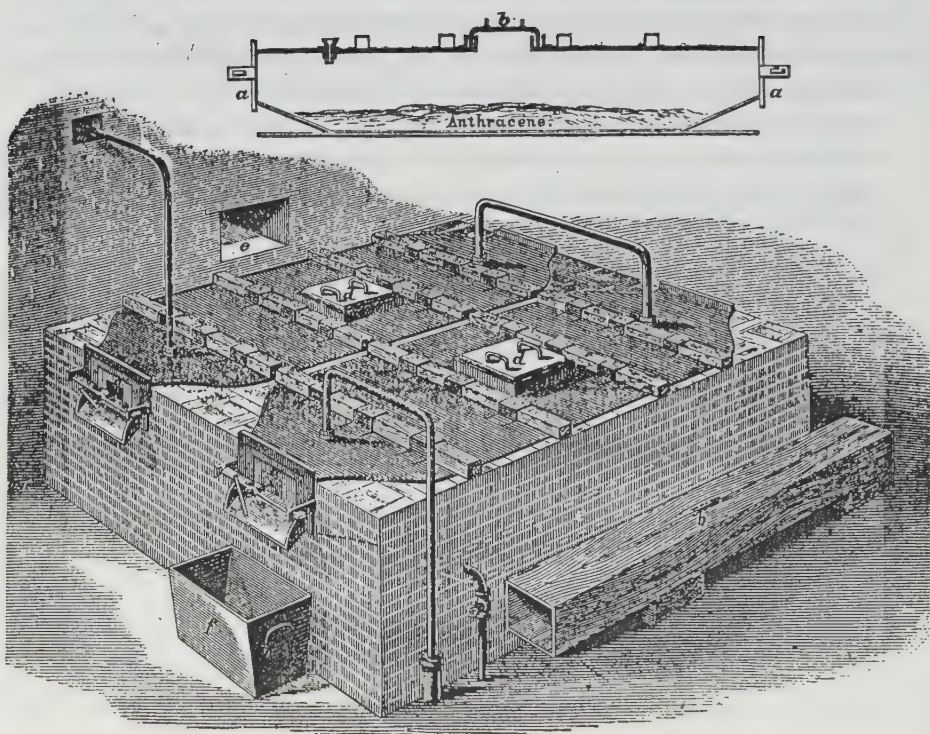


Abb. 46: Von Perkin konstruierter "Chlorofen", in dem etwa 400 Pfund Anthracen mit Chlorgas behandelt werden konnten, um das Zwischenprodukt 9,10-Dichloranthracen darzustellen. Dieses wurde dann, wie aus dem Reaktionsschema in Abb. 45 ersichtlich ist, zu Alizarin weiterverarbeitet. Legende zur oberen Querschnittzeichnung: Die Buchstaben *a* und *b* bezeichnen die Öffnungen zum Beschicken des Ofens. Legende zur unteren Aufsichtsszeichnung: Mit dem Buchstaben *d* sind hier jene Öffnungen zum Beschicken des Ofens gekennzeichnet, die in der oberen Zeichnung mit *b* beschriftet wurden. *a* bedeutet wie in der oberen Zeichnung ebenfalls eine Beschickungsluke. Das Holzrohr *b* sollte überschüssiges Chlor durch den Kamin *e* ableiten. Im Normalfall reichte die bei der Chlorierungsreaktion frei werdende Reaktionswärme, um die Reaktion ohne weitere Hitzezufuhr zu beenden. Erkalte das Reaktionsgemisch aber infolge eines zu schwachen Chlorstromes, so konnte, um partielle Kristallisationen und somit eine unvollständige Chlorierung zu vermeiden, die unter den Chloröfen befindliche Dampfkammer *c* in Betrieb genommen und der Reaktionsraum vom Boden her erwärmt werden. Der Kübel *f* diente dazu, das fertige Reaktionsprodukt aufzunehmen.

Aus: Perkin (1879a), S. 588.

daß Perkin also Mittel und Wege fand, um die Handhabung großer Mengen des aggressiven und giftigen Halogens technisch zu meistern. In den von ihm konstruierten "Chloröfen" (Abb. 46) konnte das Chlorgas auf Anthracen einwirken, ohne daß die Arbeiter auf eine Weise durch die bei der Reaktion entstehende Salzsäure bzw. das überschüssige Chlor belästigt worden wären, die auch nach damaligen Maßstäben als unzumutbar empfunden worden wäre.

Nach diesem kurzen Blick auf Perkins Darstellungsmethode über das 9,10-Dichloranthracen, soll nun aber die Beschreibung des von Graebe und Liebermann entwickelten Verfahrens weitergeführt werden: In der dritten Reaktionsstufe wurde dann das "Bibromanthracentetrabromid" (1,2,3,4,9,10-Hexabromtetrahydroanthracen) durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das 2,3,9,10-Tetrabromanthracen überführt. Jetzt erst erfolgte der Oxidationsschritt, mit dem das halogenierte Anthracen- in eben jenes Anthrachinonderivat überführt wurde, das auch schon bei der "ersten Brommethode" als zentrales Zwischenprodukt aufgetreten war: das 2,3-Dibromanthrachinon. Graebe und Liebermann brauchten einige Zeit, um diese Oxidationsreaktion hinsichtlich der Ausbeute einigermaßen optimiert zu haben. Noch im Juni 1869 klagte Graebe in einem Brief an Liebermann:

"Die Darstellung von $C_{14}H_8Br_2Br_4$ & $C_{14}H_6Br_4$ ging natürlich gut. Die Oxydation aber ist der schwache Punkt & mit diesem sind wir augenblicklich beschäftigt." ²²⁴⁾

Liebermann riet daraufhin, die Oxidation mit Hilfe von Chromsäure in Eisessig ablaufen zu lassen:

"Ich will Sie nochmals darauf aufmerksam machen, daß die Oxydation des Tetrabromids mit Chromsäure in Eisessig beim Kochen sehr gut von Statten geht und daß man aus dem so erhaltenen $C_{14}H_6Br_2O_2$ sehr gutes Alizarin erhält. Bei der Oxydation entwickelt sich freies Br_2 , ob alles in diesem Zustande wiedergewonnen werden kann, weiß ich nicht genau." ²²⁵⁾

Auch dieser wichtige Oxidationsschritt wurde also erst im **Nachhinein** konkret ausgearbeitet: In den Patentschriften vom November/Dezember 1868 hatten Graebe und Liebermann noch die Verwendung von Salpetersäure empfohlen, die für diese Reaktion wenig geeignet war, da sie zu etlichen Nebenreaktionen Anlaß gab.

9.8.2.2. Pläne zur industriellen Verwertung der Alizarinsynthese

Da die "erste" Brommethode schon Ende 1868 als technisch unbrauchbar galt, setzte man zunächst mangels besserer Alternativen auf das "zweite" Bromverfahren. Skeptiker hatten allerdings ihre durchaus berechtigten Zweifel, ob es

Überhaupt gelingen würde, nach diesem, in Einzelheiten ja noch gar nicht ausgearbeiteten Verfahrensweg größere Quantitäten künstlichen Alizarins zu rentablen Fabrikationspreisen herzustellen:

"Es ist kaum der gegenwärtige Zeitpunkt der richtig gewählte zur Beurtheilung der technischen Tragweite dieser unter allen Umständen theoretisch äusserst wichtigen Entdeckung. Zur obigen Patentbeschreibung [d.h. der Patentbeschreibung des Bromverfahrens] macht Hr. Alfraise Bemerkungen, welche wir theilweise für gegründet [sic!] halten. Sie beziehen sich auf den Preis des Produktes. Angenommen, das seltene Anthracen werde auf den Preis des Naphtalin herabkommen, so sind krystallisirbare Essigsäure und chromsaures Kali und Brom so theure Körper und die Operationen so umständlich, dass an der Concurrenzfähigkeit des neuen Produktes gegenüber dem natürlichen Krappfarbstoffe vor der Hand stark gezweifelt werden darf. Man darf nicht vergessen, dass, wenn das erste Fuchsin zu enormen Preisen verkauft wurde und diese günstige Lage es ermöglichte jahrelang an der Ausbildung der Darstellungsmethoden zu arbeiten, man hier sich in ganz anderer Lage befindet. Der Fabrikant künstlichen Alizarins hat von vornherein ein in reichlichstem Masse vorhandenes, in der Verwendung bekanntes Naturprodukt als Concurrent. Proben der Darstellung im Grossen müssen aussergewöhnlich grosse Kosten veranlassen, die durch Verkauf des Produktes nur zu einem mininen Theil rückerstattbar sind. Aber über allen derartigen, die ökonomische Situation der Sache berührenden Fragen steht eine in unsern Augen viel wichtigere. Wie steht es mit der Verwendbarkeit künstlichen Alizarins zu allen den Diensten, die von den Krapppigmenten versehen werden? Es erheben sich hier eine Unzahl von Zweifeln und Bedenken! Mit den in neuerer Zeit so zahlreich aufgetretenen Krappextracten von E. Kopp, Rochleder, Pernod, Meissonnier, die zum Theil als beinahe reines Alizarin und Purpurin betrachtet werden können, hat man es bis heute noch nicht dahin gebracht, sie in der Türkischrothfärberei nützlich verwenden zu können, obschon nach anderer Richtung ein grosser Schritt für ihre Brauchbarkeit durch die Möglichkeit directen Aufdruckens geschehen ist. Niemand kann zur Stunde die Rolle bestimmen, welche neben dem Alizarin den andern Krapppigmenten in der Türkischrothfärberei zukommt. ... Es ist festgestellt, dass reines sublimirtes Alizarin sich zum Färben wenig eignet. Was man über Fixirbarkeit, Avivirbarkeit, kurz über Solidität der mit dem künstlichen Pigment gefärbten Stückchen Zeug vernimmt, die der Berliner chemischen Gesellschaft vorgelegt wurden, ist viel zu unvollständig und unsicher, als dass man hieraus klare Einsicht in diese Seite der Frage gewinnen könnte."²²⁶⁾

Zu Zweifeln veranlaßte also unter anderem die technisch noch ungelöste Handhabung größerer Mengen des giftigen Broms und ebenso der hohe Preis der für das Bromverfahren sonst noch benötigten Chemikalien²²⁷⁾. Problematisch war anfangs außerdem die Beschaffung des Anthracens²²⁸⁾, also jener Grundsubstanz, von der alle technischen Alizarinsynthesen ausgehen sollten: Obwohl zu etwa 18-25% im "Anthracenöl", der letzten bei der Destillation des Steinkohlenteers übergehenden Fraktion, enthalten, hatte es vor 1868 einfach keinen Markt für dieses Destillationsprodukt gegeben. Folglich lohnte es nicht, die bei 270 - 350°C übergehende Teerfraktion auf Anthracen aufzuarbeiten, einen Kohlenwasserstoff, der bis zu diesem Zeitpunkt nur einige Wissenschaftler interessiert

hatte. Graebe und Liebermann hatten das Ausgangsmaterial für ihre ersten Syntheseversuche also noch selbst aus "schwerem englischen Steinkohlenteeröle" gewinnen müssen:

"Unter den Schwierigkeiten dieser Untersuchungen spielte der gänzliche Mangel an Anthracen eine Hauptrolle. Im Laboratorium mussten wir solches durch Destillation grosser Quantitäten Dachpappenöl darstellen, nachdem die Theerfabrik von Rütgers in Erkner es abgelehnt hatte, Versuche zur Darstellung von Anthracen anzustellen oder uns solches zu beschaffen."²²⁹⁾

Einer Aufmerksamkeit ihres Berliner Kollegen Carl Alexander Martius war es zu verdanken, daß ihnen Ende 1868 wenigstens für die weiteren Laborversuche größere Mengen Anthracen zur Verfügung standen. Martius berichtete:

"An dem Abend, an dem Graebe und Liebermann ihre Untersuchungen über die Alizarinbildung in der chemischen Gesellschaft vorgetragen hatten, ging ich mit Graebe nach Hause. Er klagte darüber, dass es so schwierig sei, Anthracen zu beschaffen, und bat mich, wenn ich einmal wieder nach England käme, in den englischen Teerdestillationen Nachfrage zu halten, ob nicht irgendwo Anthracen aufzutreiben wäre. ... Im Laufe des Jahres 1868 reiste ich nach England, um grössere Benzoleinkäufe zu machen. Bei dieser Gelegenheit besuchte ich auch die Teerdestillation von Demuth in der Nähe von Birmingham. Als ich in die Fabrik eintrat, war gerade eine grosse Teerblase in Reparatur. Der Helm war durch einen Flaschenzug in die Höhe gezogen und der ganze Helm mit einem Netz von weissen Kristallen erfüllt. Demuth hielt diese Kristalle für Naphtalin; aber ich erkannte sofort, dass es sich nicht um Naphtalin handelte, und bat Demuth, mir etwas von den Kristallen mitzugeben. Ich packte etwa 1-2 kg in Times-Papier und schickte sie sofort nach Berlin an Liebermann. Es zeigte sich, dass es sich um ziemlich reines Anthracen handelte. Demuth sandte dann noch auf meine Veranlassung eine grössere Menge nach Berlin, und aus einer Faktura, die noch in den Händen von Liebermann ist, ergibt sich, dass Demuth damals 20 Pfd. dieses Produktes mit 5 £ berechnete. Dies waren die ersten grösseren Mengen Anthracen, mit denen Graebe und Liebermann ihre Untersuchungen weiterführen konnten."²³⁰⁾

Obwohl mithin Ende 1868/Anfang 1869 aus den oben angedeuteten Gründen eigentlich keinerlei Veranlassung bestand, an die technische Realisierbarkeit der "zweiten" Brommethode zu glauben, ließ Graebe sich zu den optimistischsten Spekulationen hinreißen: Die erfolgreiche Alizarinsynthese hatte seinem alten Wunschtraum nach einer Fabrikantenkarriere à la Perkin wieder reichlich Nahrung gegeben, so daß er schon im Dezember 1868, kaum daß die voreilig und überstürzt gestellten Patentanträge auf die Brommethode vom Tische waren, ernsthaft mit dem Gedanken zu spielen begann, die Fabrikation des Alizarins in die eigenen Hände zu nehmen. Den Eltern schrieb er:

"Wir haben das englische & französische Patent genommen und auch das preussische eingereicht. ... Vielleicht können wir noch vor Weihnachten ein Urtheil gewinnen, ob wir die Patente verkaufen, oder ob wir versuchen sie selbst auszubenten. Die Frage ist schwierig wegen des Rohmaterials und insofern von Unglück begleitet, da Dr. Martius, dem wir das [?] was zu unserer Untersuchung gedient hat, verdanken, nicht hier ist, um uns Auskunft zu geben, woher es stammt."²³¹⁾

In diesem Zusammenhang soll nochmals daran erinnert werden, daß in den frühen sechziger Jahren in Deutschland ein regelrechter Gründungsboom organisch-chemisch arbeitender Fabriken stattgefunden hatte²³²⁾. Diese Entwicklung war, wie bereits ausgeführt, zum großen Teil Folge des unzureichenden Stellenangebotes für Chemiker, die sich, wenn sie in ihrem Beruf arbeiten wollten, ihren Arbeitsplatz nur zu oft erst selber schaffen mußten, und zwar durch Gründung einer eigenen Firma. Üblicherweise taten sie dies nicht im Alleingang, sondern assoziierten sich dazu mit kaufmännisch vorgebildeten Partnern. Offenbar schien die Öffentlichkeit auch 1868 noch wie selbstverständlich davon auszugehen, daß ein Chemiker, der gerade eine nur irgendwie erfolgversprechende Synthese entwickelt hatte, sich auf dieser Basis selbständig zu machen suchte. Jedenfalls traten, kaum daß die Nachricht von der geglückten Alizarinsynthese sich herumgesprochen hatte, ganz von selbst Kaufleute an Graebe heran, die für den Fall einer Fabrikgründung ihre Dienste als Mitarbeiter bzw. Associés anboten:

"Unsere Alizarinarbeit hat große Sensation gemacht, dies ist auch ein großer Vortheil, im Falle die technische Ausbeutung sich nicht verwirklichen sollte. Wegen der Anilinfarbenfabrik kann ich mich immer noch nicht entscheiden. Von Philipp Weydt erhielt ich kürzlich ein Paar [sic!] Zellen worin er frug, ob er ^{er} im Falle wir kaufmännische Hülfe bei einem technischen Unternehmen nöthig hätten, er sich nicht betheiligen könnte. Der Vorschlag ist vielleicht so ^{übel} nicht, doch konnte ich ihm augenblicklich keine bestimmte Antwort geben."²³³⁾

Auch Freunde und Bekannte rieten Graebe anscheinend dazu, die Fabrikation des Alizarins in eigener Regie zu übernehmen statt die Patente an bereits existierende Fabriken zu übertragen. Martius, der selber erst 1867 als Mitbegründer der "Gesellschaft für Anilinfabrikation" hervorgetreten war, berichtete folgendes von einem Gespräch mit Graebe:

"Auch theilte er [d.h. Graebe] mir mit, daß er und Liebermann beabsichtigten, ihr Alizarinverfahren zur Ausbeutung der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu übertragen. Ich riet ihm davon ab und schlug ihm vor, zunächst die Vorarbeiten in größerem Maßstabe in der Liebermann'schen Kattunfabrik, wo ja ohne Zweifel die nötigen Vorbedingungen gegeben seien, auszuführen und sich nicht gleich von einer Fabrik abhängig zu machen; es könnte doch unter Umständen für sie vorteilhafter sein, das Verfahren selbst in einer eigenen Fabrik durchzuführen, wozu ihnen ja durch Liebermann's Vater und Andere leicht die Mittel beschafft werden könnten."²³⁴⁾

a) Verhandlungen mit Hoechst

Da Liebermanns geschäftstüchtig und realistisch denkender Vater vor riskanten Privat-Unternehmungen unmißverständlich warnte, nahm Graebe im März 1869 Kontakte mit seinen früheren Arbeitgebern, den Farbwerken von Meister Lucius &

Brüning, auf, um diesen die Alizarinpatente auf das Bromverfahren anzubieten. Welche Überlegungen ihn zu diesem Schritt bewogen, wird in einem Brief an die Eltern deutlich:

"Ich bin auch zur Ansicht gekommen, ... daß wir am Besten unsere Patente abtreten würden. ... Ich wurde von Potter & Co. nach den Bedingungen gefragt, unter denen wir das Patent abtreten wollen. Es war dies ein[e] schwer zu beantwortende Frage; ich hielt mich daher an ein gegebenes Beispiel. Hofmann hat sein Anilinfarbenpatent unter der Bedingung abgetreten, daß er in den ersten 3 Jahren 5% des Gesamtumsatzes, in den folgenden 12 Jahren 3% erhalte. ... Was unser preußisches Patent betrifft, so haben wir an Brüning gedacht. Er ist zwar ein schlauer Patron, der sehr auf seinen Vortheil bedacht ist, jedoch halte ich ihn für rechtlich. Wir müssen daher vor Allem die Bedingungen sehr klar feststellen. Was für Brüning spricht ist sein großer Unternehmungsgeist & die großen Mittel des höchsten Geschäftes. Ich glaube, daß dasselbe am Bereitwilligsten von allen Fabriken geneigt ist [u] auf das Unsichere des Erfolges kostspielige Versuche zu wagen."²³⁵⁾

Graebe hatte es offensichtlich sehr eilig, die Alizarinpatente an eine Fabrik zu übertragen. Bereits am 27.3.1869, also nur vier Tage nachdem das im Dezember 1868 beantragte preußische Alizarinpatent offiziell erteilt worden war, schrieb er an Adolf Brüning (1837-1884)²³⁶⁾ und offerierte diesem neben dem preußischen auch das französische und englische Patent auf das Bromverfahren. Zugleich deutete er an, daß sich bereits andere Firmen mit Liebermann und ihm wegen einer möglichen Übernahme der Alizarinpatente in Verbindung gesetzt hätten, daß er aber Brüning das Vorrecht gewähren wolle, wenn dieser an einer Kooperation interessiert sei:

"Wir haben von englischen, französischen & deutschen Häusern Anfragen wegen Abgabe der Patente und Mittheilung unserer Erfahrungen erhalten. Ehe ich auf dieselben näher eingehe, wende ich mich an Sie. Die Idee selbst Fabrikant zu werden habe ich ganz aufgegeben; ich hing derselben einige Zeit nach als mir das Protectionswesen etc. etc., von dem ich so viel sah, Überdrußig geworden war. Es war aber, wie ich mich überzeugt habe, ein Irrthum, daß ich noch im Handumdrehen Fabrikant werden könne. Was das Alizarin betrifft so reichen die Verhältnisse unseres Laboratoriums nicht mehr aus, um Versuche im größeren Maßstab zu machen. Ich habe 1/4 Ctr. fast ganz reines Anthracen & erwarte in Kürze 10 Ctr eines sehr guten Rohmaterials zu billigem Preis. Es ist mir daher jetzt darum zu thun, mich sofort mit einer Fabrik in Verbindung zu setzen, damit Versuche im Großen gemacht werden. Ich verhehle mir nicht, daß noch einige erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden sind. Dagegen glaube ich jetzt mit Bestimmtheit auf gutes Rohmaterial rechnen zu dürfen. Haben Sie noch Lust auf die Sache einzugehen, so theilen Sie mir so bald wie möglich Ihre Ansichten darüber mit. Wollen Sie neben dem preußischen auch das französische oder englische Patent übernehmen? Ich werde mich mit anderen Fabriken nicht näher lassen, ²³⁷⁾ ich nicht weiß, wie Sie sich zu der ganzen Angelegenheit stellen werden."

Brüning zögerte die Antwort auf dieses Angebot zunächst etwas hinaus - nicht von ungefähr, wie wir noch sehen werden -, zeigte sich aber grundsätzlich interessiert: Ende April 1869 sandte er Graebe und Liebermann einen Vertragsent-

wurf zu, der eine Beteiligung am Reingewinn vorsah. Auf den von Brüning vorgelegten Entwurf wollten die beiden Erfinder nach Rücksprache mit Liebermanns Vater aber nicht eingehen. Sie befürchteten, daß die cleveren Hoechster Geschäftsleute sie bei der komplizierten Berechnung des Gewinnanteils übervorteilen könnten und wollten sich auf das Überprüfen der Buchhaltung erst gar nicht einlassen. Beraten von Liebermanns Vater, formulierten sie einen Gegenvorschlag, bei dem offenbar der seinerzeit von August Wilhelm Hofmann gewählte Modus, auf den im obigen Briefzitat Bezug genommen wurde, als Anhaltspunkt gedient hatte: Graebe und Liebermann verlangten statt einer Beteiligung am Reingewinn eine jährliche Umsatzbeteiligung von 5% in den ersten fünf Jahren, die sich in den darauf folgenden Jahren auf 2 1/2% reduzieren sollte²³⁸⁾. Auf diesen Vorschlag meinte wiederum Brüning nicht eingehen zu können. Zu seiner ablehnenden Haltung bewogen ihn neben rein kaufmännischen Bedenken auch patentrechtliche Überlegungen, vor allem aber die Gewißheit, daß einer der Hoechster Betriebschemiker im Begriffe war, in Kürze eine eigene Alizarinsynthese zu entwickeln, die wesentlich praktikabler zu werden versprach als das technisch relativ wertlose Bromverfahren von Graebe und Liebermann²³⁹⁾. Brüning ging es bei seinen Verhandlungen mit Graebe also gar nicht darum, die für ihn im Grunde uninteressanten Patente der beiden Baeyer-Schüler zu erwerben. Vielmehr liefen seine Intentionen darauf hinaus, den Hoechster Farbwerken zu einem möglichst niedrigen Preis die Mitarbeit und damit das fachliche "know-how" zweier Hochschulchemiker zu sichern, die sich auf dem Gebiet der Anthracen- und Anthrachinonchemie bereits durch profunde Sachkenntnis hervorgetan hatten. Ohne ein Hehl aus diesen sehr pragmatischen Erwägungen zu machen, schrieb er an Graebe:

"Für Frankreich u. England kann unter Umständen eine solche Forderung begreiflich erscheinen. Was Sie uns dagegen mit dem Preuß. Patente bieten, ist Ihnen zu wohl bekannt als daß ich darüber viele Worte zu verlieren brauchte. Wenn die Fabrikation des Alizarins einigermaßen Rechnung läßt haben wir innerhalb eines Jahres wenigstens 3-4 Concurrenzfabri. in Preußen, da ja eine geringe Modifikation des Patentes genügt um den Besitz desselben unnötig zu machen. Wie leicht solche Veränderungen anzubringen sind, wissen Sie. Ich sagte Ihnen schon neulich daß wir auf das Zusammenarbeiten mit Ihnen Werth legen u. nicht auf das Patent und ich stehe mir an Ihnen zu bemerken daß das Ergreifen dieser Fabrikation unter allen Verhältnissen für uns nur eine Frage der Zeit ist. ... Auf Ihren Vorschlag können wir unmöglich eingehen, eben so wenig wie es irgend ein Anderer kann der die Verhältnisse kennt u. seine Verpflichtungen Ihnen gegenüber ehrlich erfüllen will."²⁴⁰⁾

Da keiner der Verhandlungspartner von der einmal eingenommenen Position abzurücken gedachte, zog Graebe sein Angebot schließlich zurück:

"Wir haben um den Abschluß nicht auf Wochen aufzuschieben, Herrn Commerz. Liebermann ersucht, die Angelegenheit zu Ende zu führen. Derselbe hat Ihren Vorschlag direct zurückgewiesen und ich konnte ihm darin meine Zustimmung nicht versagen, da die Mannheimer Anilin- & Sodafabrik auf Bedingungen bereitwillig eingegangen ist, die unseren vollkommen Rechnung tragen."²⁴¹⁾

b) Der Alizarinvertrag mit der BASF

Liebermanns Vater hatte Kontakte zur BASF vermittelt²⁴²⁾, einer 1865 gegründeten Chemikalien- und Farbenfabrik²⁴³⁾, die - anders als die Hoechst Farbwerke - noch keine eigenständig entwickelte Alizarinsynthese in der Hinterhand hatte und deswegen bereitwillig auf die von den Erfindern gestellte Forderung nach einer Umsatzbeteiligung einging. Schon Anfang Mai 1869 waren Graebe und Liebermann mit den Mannheimern einig geworden:

"Heute bin ich zum Abschluß gelangt & zwar zu einem sehr unerwarteten. Wir haben alle Patente an die Mannheimer Anilinfabrik abgetreten. Aus den Briefen & aus sonstigen Erkundigungen ging hervor, daß das Haus in Manchester, so groß & ehrenwerth wie es ist, doch nicht das richtige ist, um eine so schwierige (,) noch im Keim befindliche Industrie in die Hand zu nehmen. Brünings Anerbieten waren uns nicht gut genug und für Frankreich hatten wir noch Niemand. So haben wir, Herr Commerzienrath Liebermann & ich, mit dem Director der Mannheimer Fabrik einen Vertrag entworfen für 15 Jahre auf 3% der Verkaufssumme und werden wir denselben wohl abschließen. Herr Liebermann glaubte zuerst 5% erlangen zu können, er hat sich aber überzeugt, daß die Summe für eine Fabrikation, die noch nichts ist & die vielleicht lange mit Verlust arbeitet, zu hoch ist. Ich halte den Vertrag für sehr günstig, da die Angelegenheit in die Hand einer sehr großen Fabrik, die bedeutende Mittel & tüchtige Kräfte zur Verfügung hat, kommt. Ich halte sie dort besser aufgehoben wie in Höchst, nachdem ich mir eine Idee von der Mannheimer Fabrik verschafft habe."²⁴⁴⁾

Der eigentliche Vertrag wurde am 29.5.1869 unterzeichnet. In dem für die Erfinder wichtigen §4 wurde eine Umsatzbeteiligung von 3% auf 15 Jahre garantiert²⁴⁵⁾. Graebe und Liebermann verpflichteten sich neben der Übertragung der Patente dazu, "die Badische Anilin- & Soda-Fabrik mit Rat zu unterstützen und jede Auskunft, soweit es in ihren Kräften stand, zu erteilen". Dieser, in §3 enthaltene Passus, der die Zusammenarbeit zwischen der BASF und Graebe und Liebermann festschrieb, war der eigentliche Kernpunkt des Vertrages, um desentwillen die BASF zunächst finanzielle Belastungen in Kauf nahm. Welche Geschäftsinteressen die BASF allerdings langfristig mit diesem Vertragsabschluß verfolgte, geht aus der folgenden Aktennotiz eines Mitarbeiters der Firma Meister Lucius & Brünig hervor:

"Zur Illustrierung des ganzen Patenterwerbsvorganges mögen die nachstehenden Zeilen dienen. Im Sommer 1879 traf ich Herrn Dr. A. Brünig an einem Sonntag nachmittag in der schönen Aussicht, der Gartenwirtschaft von Jean Baptist Hartmann. Mein Chef forderte mich auf, mich doch zu ihm zu setzen und kamen

wir im Laufe des Gespräches auf die Alizarinfabrikation. Er erzählte mir folgendes: Graebe & Liebermann hatten zuerst mit den Herren Meister, Lucius & Bräuning verhandelt. Die Firma war bereit, das Bromierungsverfahren zur Ausführung zu bringen und sollten die Erfinder einen bestimmten Prozentsatz des Reingewinns dafür erhalten. Hiervon wollte der Vater des einen der Erfinder, Herr Liebermann senior, aber nichts wissen, sondern er verlangte einen Prozentsatz vom Umsatz. Darauf konnten wir, die Herren Meister, Lucius & Bräuning, nicht eingehen, da man unter Umständen bei einem solchen Artikel einen großen Umsatz haben kann ohne zu verdienen (Eigene Worte des Chefs). Graebe & Liebermann wandten sich nun an die Badische, die den Vertrag sofort annahm. Einige Jahre später traf Herr Dr. Bräuning den Vorsitzenden des Aufsichtsrates der Badischen, Herrn Engelhorn, in der Pferdebahn in Mannheim und fragte dort Herrn Engelhorn: Wie konnten Sie denn eigentlich den Alizarinvertrag mit Graebe & Liebermann mit der Gewinnbeteiligung an dem Umsatz annehmen, worauf Herr Engelhorn mit einer bezeichnenden Handbewegung antwortete: Wir wollten die Herren erst einmal haben, das andere musste sich dann nachher finden. Ein Paar grobe Briefe; dann waren die Herren die Sache müde. Jeder bekam 30 000 Gulden und der Fall war ausgestanden. Graebe hat bei seiner goldenen Dr. Jubiläumsfeier im vorigen Jahr selbst gesagt, sie seien die Sache für ein Butterbrot losgeworden. Der Chef setzte damals noch hinzu: bei uns wären die Herren Millionäre geworden. Vorstehende Niederschrift bin ich jederzeit bereit zu beschwören."²⁴⁶⁾

Daß diese Darstellung durchaus zutrifft, belegen nicht nur die drei, in relativ kurzen Zeitabständen erfolgten und jedesmal zu Ungunsten der Erfinder abgefaßten Vertragsänderungen, sondern auch etliche Briefe, die zwischen Graebe und Liebermann gewechselt wurden. Graebe sprach im Jahre 1906 einmal verbittert vom "meist wenig loyalen Verhalten der Industriellen im Großen und Ganzen"²⁴⁷⁾, nicht von ungefähr, denn Liebermann und er hatten Anfang der siebziger Jahre recht unschöne Erfahrungen mit den Geschäftsleuten der BASF machen müssen: Schon im Juni 1870, d.h. nur ein gutes Jahr nach Vertragsabschluß, versuchte die Badische die beiden Chemiker dazu zu bewegen, die ursprünglich vereinbarte Regelung einer Umsatzbeteiligung fallen zu lassen und stattdessen eine Beteiligung am Reingewinn zu akzeptieren:

"Von Mannheim erhielt ich heute einen Brief über die Ausführung des französischen Patents & den Vorschlag den Antheil für uns in einen Gewinnantheil zu verwandeln. ... Mir kommt das Anerbieten unbillig vor & ich habe keine Lust darauf einzugehen. Halten Sie es aber & vor Allem Ihr Vater, mit dem Sie doch wohl darüber sprechen werden, aus Zweckmigkeitsrcksichten für geeignet dasselbe einzugehen, so würde ich mich dazu verstehen. ... Ich verstehe nicht wie es mit Caro's Äußerungen in Einklang zu bringen ist, daß Engelhorn plötzlich die Alizarinfabrikation in anderer Weise ansieht wie früher. Auch haben wir uns mit 3% begnügt, weil wir damals voraussetzten, daß die ganze Fabrikation im Anfange ihre Schwierigkeit hätte. Ferner scheint mir doch nur die bad. Anilin- & Sodafabrik die Schuld zu tragen, daß die Fabrikation nicht weiter gediehen ist. Keinenfalls sehe ich aber ein warum wir jetzt die Sache abmachen sollen; wenn wirklich die Sache so unrentabel wird, so kann man immer noch darüber sprechen. Mir scheint es als ob der kleinliche Sinn von Aug. Clemm hinter dieser Sache hervorsehe. Sprechen Sie jedenfalls mit Ihrem Vater über, der als Kaufmann ein richtigeres Urtheil haben wird wie wir."²⁴⁸⁾

Der Zeitpunkt für dieses in der Tat "unbillige Anerbieten" war natürlich nicht vom Zufall bestimmt: Die BASF hatte – und das spiegeln alle uns erhaltenen Briefe Graebes, Liebermanns und Caros aus den Jahren 1869/70 wider – aus noch zu diskutierenden Gründen zunächst nämlich die größten Schwierigkeiten, die Produktion des Alizarins in Gang zu setzen. Erst als absehbar war, daß einer Alizarinfabrikation in größerem Maßstab keine ernstlichen Hindernisse mehr im Wege standen, drang man seitens der BASF auf eine für die Firma günstigere Regelung, wobei man taktisch sehr geschickt vorging und das Terrain, das man gewinnen wollte, Schritt für Schritt eroberte: In der ersten Etappe wurden Graebe und Liebermann veranlaßt, ihre amerikanischen Alizarinpatente an die BASF zu übertragen, wodurch sie der Ludwigshafener Fabrik dazu verhalfen, eine Monopolstellung für den Alizarinverkauf in den Vereinigten Staaten zu erwerben. Nicht zuletzt dank der Informationen von Konsul Graebe, der sich in Amerika-Geschäften von Berufs wegen natürlich besonders gut auskannte und seinem Sohn bei Fragen der Geld- und Wertanlage stets mit Rat und Tat zur Seite stand²⁴⁹⁾, hatten Graebe und Liebermann durchaus konkrete Vorstellungen vom enormen Wert ihrer amerikanischen Patente: Gerade deswegen waren diese seinerzeit ja durch den §11 ihres Vertrages vom 29.5.1869 zunächst von allen Vereinbarungen mit der BASF ausgeklammert worden. Diese Sonderregelung wurde mit dem 20.2.1872 nun hinfällig²⁵⁰⁾. Schon kurz nachdem die BASF die für sie so wichtigen amerikanischen Patente in ihren Besitz gebracht hatte – in den USA gab es damals noch keine eigene Teerfarbenindustrie, so daß keine einheimische Konkurrenz zu befürchten war –, folgte die zweite Etappe, in der man versuchte, den Erfindern weitere Zugeständnisse abzurufen. Dazu bedurfte es nur des wiederholten Hinweises, daß die BASF eigentlich nie nach dem von Graebe und Liebermann ursprünglich erarbeiteten Verfahren produziert habe, sondern nach einer von dem BASF-Chemiker Heinrich Caro wesentlich modifizierten Variante. Gegen eine solche Argumentation, die den beiden Erfindern deutlich vor Augen führen sollte, daß ein großer Anteil der Entwicklungsarbeit gar nicht auf ihr Konto, sondern auf das von BASF-Mitarbeitern gehe, waren Graebe und Liebermann relativ machtlos, so daß sie am 19.9.1872 nachgaben: Sie akzeptierten eine Vertragsänderung, nach der die ihnen anfangs zugestandene Umsatzbeteiligung nun doch in eine Beteiligung am Reingewinn umgewandelt wurde²⁵¹⁾ und stimmten damit einem Modus zu, den sie drei Jahre zuvor noch entschieden abgelehnt hatten. Leider konnten die Statistiken über die zahlenmäßige Entwicklung der Alizarinproduktion²⁵²⁾ nicht korreliert werden mit den Gestehungskosten und den jeweils erzielten Verkaufspreisen, so daß konkrete Aussagen über die Gewinnspannen, die die BASF beim Alizaringeschäft für sich verbuchen konnte, nicht möglich

sind. Fest steht aber, daß die Alizarinfabrikation bei der BASF seit Mitte 1870 signifikante Zuwachsraten zu verzeichnen hatte und der Fabrik zu Millionenumsätzen verhalf²⁵³⁾, ein Trend, der sich deutlich auch in den Beträgen widerspiegelte, die man Graebe als Gewinn- bzw. Umsatzbeteiligung überweisen mußte. Wie die folgende Zusammensetzung zeigt, wissen wir dank einiger Graebe-Briefe über die Höhe der jeweils ausgeschütteten Tantiemen recht gut Bescheid. Auch in diesem Falle erwies sich Graebes Nachlaß also als wichtige Quelle, da diesbezügliche firmeninterne Aufzeichnungen, wie Recherchen im Archiv der BASF ergaben, nicht mehr erhalten sind:

Zeitraum	Höhe der ausgeschütteten Tantiemen	Quelle
1871	1008,14 Rth ²⁵⁴⁾	C. Graebe an C. Liebermann, Königsberg 21.1.1872, SSDM 1933-81/4 (1.
1873/74	4800,00 Rth	
Summe aller Zahlungen bis zum 10.3.1874	insgesamt 8500,00 Rth	C. Graebe an den Vater, Königsberg 10.3.1874, SSDM 1933-79/4
1874/75	10 688,29 Fl.	C. Graebe an den Vater, Königsberg 5.6.1875, SSDM 1933-79/5
1876 (endgültige Abfindung)	63 479,27 Mark	Alizarinverträge mit der BASF, s. dokumentarischer Anhang der Arbeit.

Im Oktober 1876 konnten Graebe und Liebermann schließlich dazu gebracht werden, alle noch in ihrem Besitze befindlichen Alizarinpatente gegen eine einmalige Abfindungssumme von 63 479,27 Mark an die BASF zu verkaufen, die damit weitere Verpflichtungen gegenüber den beiden Chemikern für immer abgeschüttelt hatte²⁵⁵⁾. Graebe, der sich zu diesem Zeitpunkt in einem absoluten seelischen Tief befand - er war kurz zuvor mit schweren Depressionen in eine psychiatrische Heilanstalt eingeliefert worden²⁵⁶⁾ -, wurde von diesem letzten Schritt der BASF ein wenig Überrannt und stimmte ohnmächtig einer Regelung zu, die er nicht widerstandslos hingenommen hätte, wenn er sich in einem besseren Gesundheitszustand befunden hätte. Hilflos schrieb er an Liebermann:

"Für Ihren Brief besten Dank. Mit den Bedingungen, welche Sie ausgemacht haben, bin ich natürlich auch einverstanden. Ihnen wird es ja wohl nur angenehm sein, wenn wir uns mit Mannheim für immer abgefunden haben. Früher hätte ich grade in eine definitive Abfindung, nicht eingewilligt, in meiner jetzigen Lage ist sie mir aber nur erwünscht."²⁵⁷

Auf die berechnete Frage, warum die beiden Erfinder der leicht zu durchschauenden Strategie der BASF nicht mehr Widerstand entgegengesetzten und sich mehr oder weniger passiv aus dem einträglichen Alizaringeschäft herausdrängen ließen, wird der nächste Abschnitt eine Antwort geben. Zuvor muß aber nochmals festgehalten werden, daß Graebe durch die Tantiemen, die ihm bis zum Jahre 1876 aus den Alizarinpatenten zufließen, über nicht unbeträchtliche Nebeneinkünfte verfügte: Bedenkt man, daß ein Chemie-Professor um 1870 ohne Hörergelder ein Jahreseinkommen von etwa 2000 Reichstalern bezog²⁵⁸), so wird klar, daß allein die oben genannte Abfindungssumme Graebe zu einem wohlhabenden Manne machte, wobei man sich natürlich darüber streiten kann, ob deren Höhe angesichts des Millionengeschäftes, das die BASF mit dem Alizarin machte, auch wirklich angemessen war.

9.8.2.3. Die Sulfonsäuremethode

Im vorigen Kapitel, in dem das Zustandekommen des Alizarinvertrages zwischen Graebe und der BASF geschildert wurde, klang bereits an, daß es gute zwei Jahre dauerte, bis die Fabrikation des Alizarins bei der BASF tatsächlich in größerem Maßstabe betrieben werden konnte. Dieser Sachverhalt, der sich zweifellos aus den im zweiten Band dieser Arbeit veröffentlichten Korrespondenzen ergibt und in den oftmals etwas erklärenden Firmengeschichten gerne verschwiegen wird, hatte chemiehistorisch interessante Hintergründe, die eine Darstellung lohnen.

Es wurde schon gesagt, daß die beiden Brommethoden für die technische Darstellung des Alizarins völlig ungeeignet waren²⁵⁹). In der Tat hatten Graebe und Liebermann, die sich der Nachteile ihres Verfahrens durchaus bewußt waren, schon 1868 nach Alternativen zu ihrer Brommethode gesucht. Eine Chance sahen sie in dem Versuch, Sulfonsäuren des Anthracens (bzw. Anthrachinons) zu gewinnen und diese dann mittels Alkalischesmelze in das gewünschte Dihydroxyanthrachinon zu überführen. Diese Idee lag nahe, da Kekulé, Wurtz und Lucien Dumas kurz vor Bekanntwerden der erfolgreich verlaufenden Alizarinsynthese grundlegende Untersuchungen über die Methode durchgeführt hatten²⁶⁰), phenolische Hydroxyle über Sulfonsäuregruppen in Aromaten einzuführen und dieses Thema

gerade in den Jahren nach 1867 ein aktueller Gegenstand chemischer Forschung war. Während es Graebe und Liebermann ganz offenbar glückte, das Anthracen zu sulfonieren²⁶¹⁾ - diese Reaktion läuft bekanntlich sehr leicht ab -, war ihren Versuchen, auch Sulfonsäuren des Anthrachinons zu gewinnen, kein Erfolg beschieden. So schrieben sie in ihrem "Alizarinbericht" aus dem Jahre 1876:

"Gräbe und Liebermann hatten schon anfangs versucht, Anthrachinonsulfosäuren durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon zu erhalten, aber den Fehler gemacht, nicht hoch genug zu erhitzen, sondern nur Temperaturen zu benutzen, wie sie allgemein bei der Sulfosäuredarstellung verwendet wurden. Auch hatten sie sich durch die Beobachtung irre führen lassen, dass Anthrachinon aus stärker erwärmter Schwefelsäure unverändert heraus sublimierte. Daher hatten sie anfangs zu wenig Hoffnung auf die Sulfosäuren gesetzt und in ihren weiteren Versuchen wesentlich²⁶²⁾ die Ausarbeitung der obigen Methoden [d.h. der Brommethoden] angestrebt."

Heute wissen wir, daß eine wirksame Sulfonierung des Anthrachinons erst bei ca. 250°C eintritt, zumindest wenn man, wie das damals geschah, nur mit konzentrierter Schwefelsäure arbeitet²⁶³⁾. Die Reaktion läuft natürlich sehr viel leichter ab, wenn man hochprozentiges Oleum als Sulfonierungsreagens verwendet, aber das war eine Erfahrung, die erst im Laufe der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts gemacht wurde. Festzuhalten ist jedenfalls, daß Graebe und Liebermann schon 1868 an eine Alizarindarstellung über Anthracen- bzw. Anthrachinonsulfonsäuren gedacht hatten und damit an jene Methode, auf der später, von 1870 bis in die sechziger Jahre unseres Jahrhunderts, die gesamte technische Alizarinfabrikation basieren sollte²⁶⁴⁾. Unglücklicherweise wählten sie seinerzeit aber Reaktionsbedingungen, bei denen das in der Tat nur sehr schwer sulfonierbare Anthrachinon nicht angegriffen wurde und ließen sich durch die negativen Resultate so weit entmutigen, daß sie sich nicht weiter mit jenem Verfahren beschäftigten, das sich später als das technisch praktikable herausstellte. Stattdessen bastelten sie an der Verbesserung ihrer Brommethode und investierten Fleiß, Zeit und Energie in die Ausarbeitung eines Syntheseweges, der sich später, zumindest für industrielle Belange, als unbrauchbar erwies²⁶⁵⁾. Daß man überhaupt wieder auf die "rechte" Spur fand und sich erneut mit der Sulfonierung des Anthrachinons beschäftigte, war nicht etwa Frucht wissenschaftlicher Überlegungen, sondern Folge eines kleinen Mißgeschickes, das Heinrich Caro, der von 1868 bis 1889 Forschungsdirektor bei der BASF war, im Frühsommer 1869 in seinem Laboratorium passierte:

"Wie Caro erzählt hat, suchte er ein Analogon der Rosolsäure durch Erhitzen von Anthrachinon, Oxalsäure und Schwefelsäure in einer Porzellanschale zu erhalten. Der Versuch hatte sich schon als resultatlos erkennen lassen, als Caro abgerufen wurde. Als er wiederkehrte, war das Laboratorium mit einem mächtigen Qualm von Schwefelsäure erfüllt. Der trocken gewordene Schaleninhalt zeigte am oberen Rand eine schwach rosa Färbung, welche Caro die erste Veran-

lassung zur Vermutung gab, es sei Sulfierung eingetreten und weiter aus der Sulfosäure spurenweise durch Überhitzung unter dem Einfluß der Schalenwandung der Tonerdelack des Alizarins entstanden. In der Tat erwies die Untersuchung den Eintritt der vorher vergeblich versuchten Sulfierung."²⁶⁶⁾

So war es also einem Zufall zu verdanken, daß bei der BASF noch im Verlaufe des Jahres 1869 Bedingungen gefunden werden konnten, unter denen die gesuchte Sulfonierung des Anthrachinons gelang. Graebe und Liebermann gerieten dadurch, daß nicht sie, sondern eigentlich Caro die technisch relevante Alizarinsynthese gefunden hatte, gegenüber der BASF in eine etwas prekäre Situation²⁶⁷⁾, die die Fabrik geschickt auszunutzen wußte, um sich nach und nach aus allen Verpflichtungen, die 1869 im Alizarinvertrag festgeschrieben worden waren, herauszustehlen. Caro wurde nicht müde, den beiden Hochschulchemikern klarzumachen, daß er "die erste Darstellung der Sulfosäure mit Recht für sich beanspruche"²⁶⁸⁾. Aufgrund dieser seiner Leistung glaubte er sich zu höheren Gehaltsforderungen berechtigt, die letztlich auf Kosten der Fabrikkontrakte zwischen der BASF einerseits und Graebe/Liebermann andererseits gingen:

"Vorgestern traf ich mit Engelhorn & August Clemm zusammen, und erhielt von Ersterem folgende nähere[n] Mittheilungen. Bei der Erneuerung der Contracte hätten sich mit Caro anfangs Schwierigkeiten herausgestellt, die dann dahin führten, Caro seinem Verlagen gemäß denselben Vertrag wie Carl Clemm (neben Gehalt, Wohnungsschädigung etc. etc. 2% des Gewinns der ganzen Fabrikation) zu bewilligen. ... Nach Ausfertigung der Contracte habe aber Caro sich nachträglich geweigert ihn zu unterschreiben, da er vom Alizarin außer den 2% noch einen Antheil haben müsse. Der Verwaltungsrath wolle aber Caro nicht mehr bewilligen wie Carl Clemm, da schon Unzufriedenheit von Seiten der übrigen Chemiker genug vorhanden sei, daß Caro so wenig in der Fabrik arbeite. Engelhorn ist nun ... der Ansicht [n] wir [d.h. Graebe und Liebermann] könnten, da jetzt die Fabrikation groß wird, die Concession an Caro machen. ... Ich habe Engelhorn meinerseits gar keine Zusage gemacht so dern ihm nur mitgetheilt, ich würde Ihnen schreiben. Offen gesagt bin ich in Verlegenheit. Der Fehler, die Sulfosäuren nicht selbst gefunden zu haben ärgert mich & macht mich in dem Widerstand gegen Engelhorn's Bitte sehr unsicher. ... Ich würde an Caro zweifellos gerne einen Theil unseres Gewinns abgetreten haben, wenn er nicht diesen Weg eingeschlagen hätte & auf diese Art, ohne daß er dabei direct zu thun hat, es zu erreichen sucht. ... Dagegen ist die Sache mit den Sulfosäuren für uns unangenehm & wir können auch wieder froh sein, noch so viel erlangt zu haben."²⁶⁹⁾

Graebe und Liebermann hatten den Geschäftsleuten der BASF gegenüber also keine sehr starke Position, wenn man sie darauf hinwies, daß das entscheidende Verfahren gar nicht ihrer Arbeit, sondern eigentlich der eines BASF-Chemikers zu verdanken gewesen sei. Einer derartigen Argumentation waren sie relativ wehrlos preisgegeben und daran änderten Rechtfertigungen wie diese auch nichts:

"Sie beanspruchen - was Ihnen Niemand rauben will - die erste Darstellung der Sulfosäure. Doch werden Sie mir erlauben, Ihnen die Umstände [n] unter welchen dies geschah, ins Gedächtniß zurückzurufen. Zunächst war es unter uns ausgemacht, den Weg zur Herstellung des Alizarins mittelst der Sulfosäuren des

Chinons zu versuchen. Wir (Graebe & ich) hatten bei den früheren Versuchen in dieser Richtung, wie auch mein Notizbuch ausweist, immer nur sehr geringe Mengen der Säure erhalten, weil wir nicht hoch genug erhitzten; Niemand dachte, daß Anthrachinon Einwirkung der Schwefelsäure bei so hoher Temperatur aushielte."²⁷⁰⁾

Daß nicht nur Graebe, Liebermann und Caro in der Sulfonsäuremethode das Mittel der Wahl sahen, läßt sich daran erkennen, daß ähnliche Verfahren, die ebenfalls eine Alkalischmelze von Anthrachinonsulfonsäuren zum Zwecke der Alizarindarstellung beinhalten, etwa gleichzeitig auch von anderen Forschern bzw. Firmen entwickelt wurden, so z.B. von William Henry Perkin in England, von Robert Dale und Carl Schorlemmer (1834-1892) oder von den Gebrüdern Gessert in Elberfeld²⁷¹⁾. Auch die Farbwerke in Hoechst verfügten seit Mai 1869 dank der Arbeiten ihres Betriebschemikers Ferdinand Riese über ein eigenes Sulfonsäureverfahren, und genau das war der Grund, daß Adolf Brüning auf einen Mitarbeitervertrag mit Graebe verzichten konnte, als dieser zu weitgehende finanzielle Forderungen stellte²⁷²⁾. Während es den Hoechster Chemikern und auch William Henry Perkin relativ schnell gelang, ihre Alizarinsynthesen in die Praxis umzusetzen, tat man sich bei der BASF etwas schwerer²⁷³⁾. Jedenfalls hatten sich Caro, Graebe und Liebermann "ihr" Sulfonsäureverfahren schon frühzeitig, d.h. am 25.6.1869, durch ein gemeinsames Patent in England schützen lassen²⁷⁴⁾. Bezeichnenderweise versuchte man, wie schon im Falle des Patentbesitzes auf die Brommethode, sich abermals zuallererst den großen und wichtigen englischen Absatzmarkt zu sichern. Die Patentierung in Preußen²⁷⁵⁾, Frankreich²⁷⁶⁾ und anderen Ländern betrachtete man demgegenüber als weniger vorrangig. Diese überstürzt wirkende Eile bezüglich des englischen Patentbesitzes auf das Sulfonsäureverfahren wird verständlich, wenn man weiß, daß nach englischem Gesetz Einfuhr, Verkauf und Verbrauch von Gegenständen, die in England selbst patentrechtlichen Schutz genossen, streng verboten war und bei Zuwiderhandlung bestraft wurde²⁷⁷⁾. Da Caro, Graebe und Liebermann begreiflicherweise nicht tatenlos zusehen wollten, daß sich ihnen der englische Alizarinmarkt verschloß, kamen sie nicht umhin, sich möglichst schnell um ein englisches Patent zu bemühen, zumal ihnen ein solches – unabhängig davon, daß sie nicht die britische Staatsangehörigkeit hatten – in England das sehr wichtige Alleinverkaufsrecht für alles Alizarin, das nach der Sulfonsäuremethode fabriziert worden war, garantierte. Eile war in der Tat geboten, denn Perkin meldete am 26.6.1869, also nur einen Tag nach den deutschen Chemikern, ein fast identisches Alizarin-Darstellungsverfahren in England zum Patent an²⁷⁸⁾. Es unterschied sich von dem der Deutschen nur in der Wahl einzelner Reaktionsbedingun-

gen. Auch andere witterten das große Geschäft mit der technischen Alizarinsynthese, so daß ein regelrechter Wettlauf um immer neue Alizarinpatente einsetzte:

"Aber auch hierin müssen wir schnell handeln, da die Aufmerksamkeit der ganzen technischen Welt sich den Anthracenfarbstoffen zuwendet. Am 28. t. Mai haben bereits Bronner und Gutzkow ein englisches Patent auf solche erlangt, und neuerdings Perkin, glücklicherweise jedoch einen Tag später als das unsrige! (Das Perkin'sche Verfahren soll, Mittheilungen zufolge, zur unmittelbaren Ausführung bereit sein, ist also möglicherweise mit dem vorigen identisch."²⁷⁹⁾

Da nach englischem Patentrecht aber das Datum der Patentanmeldung als maßgeblicher "Stichtag" galt, hatten Graebe, Caro und Liebermann das Rennen um das englische Patent auf die Sulfonsäuremethode gegenüber Perkin um nur einen Tag gewonnen. Dennoch wendete sich das Blatt letztlich zugunsten Perkins, denn das Patent der Deutschen war infolge eines Formfehlers ihres Patentagenten erst am 11.1.1870, d.h. nicht mehr innerhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Sechsmonatsfrist, gesiegelt worden²⁸⁰⁾, während Perkins Patent, obwohl später angemeldet, das große Siegel rechtzeitig, d.h. schon am 24.8.1869, bekommen hatte. Es wird sich wohl nie mehr eindeutig klären lassen, ob das, wie Caro es formulierte, "sehr verdächtige Zurückhalten"²⁸¹⁾ des deutschen Patentbesitzes wirklich durch eine böswillige Indiskretion des englischen Patentagenten oder gar durch eine Unkorrektheit der Patentbehörden zustande gekommen war. Fest steht jedenfalls, daß die BASF, die nach §1 des Alizarinvertrages vom 29.5.1869 Alleineigentümerin des Sulfonsäurepatentes von Caro, Graebe und Liebermann war, sich aufgrund der durch die Terminkalamitäten entstandenen mißlichen Rechtslage in irgendeiner Form gütlich mit Perkin arrangieren mußte. Der bereits mehrfach zitierte Carl Alexander Martius beurteilte die Situation wie folgt:

"Ob tatsächlich ein Vertrauensbruch seitens des englischen Patentanwalts oder eines seiner Angestellten vorlag, dürfte wohl kaum festzustellen sein. Aber es steht fest, dass verschiedene meiner englischen Freunde, unter anderen auch Schorlemmer, der Ansicht waren, dass Perkin nicht aus eigener Initiative die Erfindung gemacht hat, und dass das Patentbüro von Johnson [d.h. der englische Patentanwalt von Caro, Graebe und Liebermann], an dem auch die beiden Gebrüder Price [d.h. enge Vertraute von Perkin] beteiligt waren, damals in steter Fühlung und den freundschaftlichsten Beziehungen zu Perkin, Nicholson, Spiller, Field und anderen bei den Londoner Farbenfabriken beteiligten Persönlichkeiten gestanden hat. Auffallend ist auch, dass Perkin sich sofort veranlasst gesehen hat, sich mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu verständigen, denn wenn seine Angaben zutreffen, dass er bereits im Mai ein aus der Sulfosäure des Anthrachinons erzeugtes Alizarin an seinen Freund Hogg zur Ausfärbung übergeben habe, so wäre seine patentrechtliche Position eine derartig starke gewesen, dass er es nicht nötig gehabt hätte, sich mit der Badischen zu verständigen."²⁸²⁾

Jedenfalls machten sich Friedrich Engelhorn (1821-1902), der leitende Direktor der BASF, Heinrich Caro und Carl Graebe zu einer ob der unwirtschaftlichen Jahreszeit recht beschwerlichen Reise auf, um am 16.12.1869 in London zu einer persönlichen Unterredung mit Perkin zusammenzutreffen²⁸³⁾. Leider hat sich der Vertrag, der am 23.3.1870 zwischen der BASF und Perkin geschlossen wurde und die Vereinbarung enthielt, daß die englischen Alizarinpatente gemeinsam genutzt, d.h. der Alizarinmarkt in England zwischen der BASF und Perkin geteilt werden sollte, nicht erhalten. Folglich sind wir bezüglich der Vertragsbestimmungen auf einige, zugegebenermaßen nicht allzu aufschlußreiche briefliche Äußerungen angewiesen:

"Die Unterhandlungen mit Perkin waren sehr complicirter Natur & es waren viel verschiedene Umstände, unter denen in erster Linie Hugo Müller's Bemühungen hervorzuheben sind, nöthig, um endlich zu dem Resultat zu gelangen, daß beide Fabriken vollkommen Hand in Hand gehen. Die Hauptschwierigkeit war dann, wie bewirken, daß die Patente sich nicht gegenseitig ungültig machen."²⁸⁴⁾

Und an anderer Stelle:

"Etwa gleichzeitig mit uns hatte Perkin in London Patent auf die Darstellungsmethode mit Sulfosäuren genommen, durch frühere Fertigmachung des Patents aber einen Vorsprung gewonnen und dadurch beinahe die Einfuhr künstlichen Alizarins in England für uns unmöglich gemacht. - Es wäre zu einem unangenehmen Patentprozeß gekommen, wenn nicht hauptsächlich durch Vermittlung von Hugo Müller die Partheien sich geeinigt hätten und nun Hand in Hand an Ausbeutung der Erfindung gehen. Engelhorn, Caro & Gräbe waren in London um die Angelegenheit persönlich zu ordnen. - Perkin ist mit großer Energie in's Zeug gegangen und fabrizirt in großen Quantitäten. Wir hatten dagegen die Sache mehr wissenschaftlich ausgearbeitet und dadurch noch werthvolle Erfahrungen für die Praxis gesammelt. - Unsere Vereinigung ist daher für beide Theile von großem Nutzen. - Von der Bedeutung des Geschäftes mögen Sie sich einen Begriff machen, durch die eine Thatsache, daß in England jährlich für 28 Millionen Gulden Krapp verbraucht wird. Die Wichtigkeit der Sache fällt Allen in die Augen und bewegt mächtig die Geschäftswelt. Dale will trotz aller Patente Alizarin fabriziren, in Basel ist eine Fabrik im Entstehen. Für Nordamerika und Frankreich werden vielfache Anfragen gemacht."²⁸⁵⁾

Teil des Übereinkommens zwischen Perkin und der BASF war jedenfalls die Vereinbarung eines regelmäßigen Erfahrungsaustausches über die Fortschritte in der Praxis der Alizarinfabrikation und die neuesten Erkenntnisse, die die wissenschaftliche Ausarbeitung einzelner Synthesebedingungen ergeben hatte. Dieser Erfahrungsaustausch hat sich in Form eines sehr ausführlichen und im Rahmen dieser Dissertation erstmals veröffentlichten Briefwechsels zwischen Caro und Perkin niedergeschlagen²⁸⁶⁾:

"we were very anxious to hear the results of your practical working & the fact that your experience agrees with ours is very encouraging & increases our energies to arrive at a final result. we fully esteem the value of constant communication & exchange of ideas & feel satisfied all questions will soon be settled."²⁸⁷⁾

Der erwähnte Briefwechsel zwischen Caro und Perkin ist für einen Chemiehistoriker, der sich mit der Geschichte der Umsetzung der Alizarinsynthese in die Technik befaßt, von unschätzbarem Informationswert. Leider datiert der letzte uns erhaltene Brief, in dem Perkin über die Entwicklung der Alizarinfabrikation in seiner Fabrik berichtete, vom 7.11.1870²⁸⁸⁾. Dann bricht die Korrespondenz zu diesem Thema ab: Es ist wenig wahrscheinlich, daß der weitere Schriftverkehr verlorenging, denn auch Graebe sprach im März 1872 einmal davon, daß der Erfahrungsaustausch mit Perkin zum Erliegen gekommen sei:

"Was den Vertrag mit Perkin betrifft, so steht die Sache so, daß aus dem gemeinsamen Arbeiten nichts geworden ist, sondern Perkin für sich fabriziert & die Mannheimer auch. Natürlich können letztere nach England liefern."²⁸⁹⁾

Jedenfalls hatte man bei der BASF die dringende Notwendigkeit erkannt, das Sulfonsäureverfahren möglichst schnell so auszuarbeiten, daß einer Großproduktion des Alizarins nichts mehr im Wege stand: man wollte das zu erwartende Riesengeschäft mit dem künstlichen Alizarin schließlich nicht der Konkurrenz überlassen, und die war, wie schon in einem der obigen Zitate anklang, sehr rege. Um eine optimale Kooperation zu gewährleisten, hatte Graebe seinen Arbeitsplatz vom Sommer bis zum Herbst 1869 zum größten Teil nach Ludwigshafen bzw. Mannheim verlegt, um vor Ort zusammen mit Caro experimentieren zu können:

"Hier vergeht der Tag rasch, von 8-12 & 2-4 bin ich [in] der Fabrik. Die ganze Art des Arbeitens & die Ordnung in Allem gefällt mir sehr. Sie werden sich davon später auch überzeugen. Ich gewinne immer mehr die Überzeugung daß das Alizarin in die rechten Hände gekommen ist."²⁹⁰⁾

Er praktizierte damit zum ersten Mal eine Form der Zusammenarbeit zwischen Hochschulforschung und Industrie, die in den folgenden Jahren immer mehr Schule machte: die vorübergehende Verlagerung der Forschungstätigkeit eines Hochschulchemikers in die Laboratorien und Fabrikgebäude der jeweils mit dem Wissenschaftler zusammenarbeitenden Firma. Derartige Teamarbeit in den Räumlichkeiten der Fabrik – deutlicher Ausdruck der extremen Einbeziehung der Hochschulforschung in den industriellen Produktionsprozeß – leisteten in den achtziger Jahren des 19. Jahrhunderts immer mehr Hochschulchemiker, so z.B. Emil Fischer, Victor Meyer und Paul Friedlaender (1857-1923).

Unvorhergesehene Probleme verfahrens- und apparatetechnischer Art ließen Graebe länger als ursprünglich geplant in Mannheim bzw. Ludwigshafen bleiben:

"Meinen Aufenthalt habe ich hier länger ausgedehnt als ich ursprünglich erwartete. Wenn es auch nicht unumgänglich nötig war, hier solange zu bleiben, so war es doch gut & das Interesse, was ich an der Sache nehme, zu groß, um früher fortzugehen. Wie die Sache liegt kommt sie sicherlich in Gang & wie ich mit Recht hoffen darf, in einen sehr großartigen. Freilich geht es mir manch-

mal zu langsam, aber es läßt sich oft nicht Alles machen wie man will. Der erste Apparat, den man anwendet, erfüllt seinen Zweck nicht, ein anderer muß gebaut werden."²⁹¹⁾

Vergeblich hatte die BASF versucht, ihn als Chemiker für die Fabrik zu gewinnen: Graebe sah sein Berufsziel mittlerweile nicht mehr in einer Karriere als Industriechemiker oder gar als selbständiger Fabrikant, sondern in einer Hochschullaufbahn und sollte, um letztere voranzutreiben, noch im Herbst 1869 nach Leipzig Übersiedeln²⁹²⁾. Um Graebes Weggang zu kompensieren und Caro beim Aufbau der Alizarinabteilung zu entlasten, hatte die BASF schon Mitte August 1869 einen neuen, an der Universität ausgebildeten Chemiker angestellt, den ehemaligen Kekulé-Schüler Carl Glaser (1841-1935). Das folgende, einem Brief Glasers entnommene Zitat liefert uns nicht nur Informationen über die Vertragsbedingungen, unter denen Glaser bei der BASF angestellt wurde; es spiegelt darüber hinaus auch die allgemeine Wertschätzung wider, die Graebe spätestens seit der ihm geglückten ersten Alizarinsynthese bei seinen Fach- und Arbeitskollegen genoß:

"Wie Sie wissen ist Gräbe seit Wochen hier, um bei der Badischen Anilin und Sodafabrik (nicht bei Gundlach) seine Alizarinmethode praktisch ausführbar zu machen; man hat ihn umsonst zum Betrieb der Fabrikation zu halten versucht. Nun kamen die Leute an mich und machen mir Anerbietungen für die Gegenwart mit Aussichten in die Zukunft, die wohl geneigt sind zu blenden und einen Menschen in meiner Lage zu verführen. Man will mir die Fabrikation von Alizarin, einem neuen Blau u. einem neuen Orange Übertragen und bietet mir dafür 2000 fl. Gehalt, freie Wohnung, Licht u. Brand und zunächst einen Groschen, pro ϕ Farbstoff, den ich fabrizire. Die Produktion des Alizarins soll allein auf 20 000 ϕ eingerichtet werden. In wenigen Jahren soll es mir möglich sein mein Einkommen auf das 3fache zu erhöhen."²⁹³⁾

Doch bevor an eine geregelte Alizarinproduktion in größerem Umfange zu denken war, galt es noch etliche Probleme zu überwinden, vor allem aber den Ablauf des Sulfonsäureverfahrens und die Reaktionsparameter so zu studieren, daß eine reproduzierbare Prozeßführung und damit die Herstellung eines Farbstoffes von gleichbleibender Qualität garantiert war. Davon war man im November 1869 bei der BASF aber noch weit entfernt:

"Mit dem Alizarin geht es langsam vorwärts. Wir finden täglich neue Modifikationen resp. Verbesserungen in dem Verfahren, so daß wir erst Anfang nächsten Mts zum Fabrizieren kommen werden. (Bezüglich dieser Mittheilung bitte ich um Diskretion)."²⁹⁴⁾

Zusätzliche Probleme entstanden durch den Ausbruch des Deutsch-Französischen Krieges 1870/71, da etliche Mitarbeiter der BASF eingezogen wurden und zudem der Nachschub von bestimmten Ausgangsstoffen nicht mehr reibungslos funktionierte:

"Der Krieg fängt jetzt an insofern uns zu schaden, als die Rohmaterialien theuer beizubringen sind und blos der Wasserweg benutzt werden kann."²⁹⁵⁾

Erst Ende 1871 konnte Glaser stolz berichten:

"Bei uns herrscht ein ruheloses Treiben; ich habe mit meinen drei neuen Fabri-
kationen, die sich täglich vergrößern, alle Hände voll Arbeit! Alizarin ist
immer auf Monate voraus verkauft trotz gesteigerter Produktion. Bei unsern
Neubauten für's Frühjahr werden wir eine Tagesproduktion von 1000 ~~to~~ festem
Farbstoff ins Auge fassen; entsprechend dem Farbwerthe von 500 Ztr.
Krapp."²⁹⁶⁾

Die Euphorie währte allerdings nicht sehr lange, da sich immer mehr Firmen -
der Graebe-Schüler Gustav Schultz (1851-1928) gibt an, daß 1882 in Deutsch-
land acht Fabriken Alizarin produzierten²⁹⁷⁾ - auf das einträgliche Alizarin-
Geschäft geworfen hatten: Überspekulation und Überproduktion hatten Absatz-
schwierigkeiten und enorme Preisstürze zur Folge:

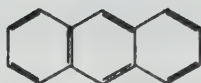
"Im Alizaringeschäft ist gegenwärtig eine bedeutende Baisse, so daß wir unse-
re großen, nunmehr fertigen Einrichtungen nicht einmal ganz laufen lassen kön-
nen. Man hat in letzter Zeit große Fortschritte gemacht, namentlich in der Er-
zielung einer hohen Ausbeute; aber trotz enormer Preiserniedrigung geht das
Geschäft flau."²⁹⁸⁾

Um dieser Entwicklung Einhalt zu gebieten, schlossen sich am 5.9.1881 sieben
deutsche und ein englischer Alizarin-Fabrikant zur "Alizarinkonvention" zu-
sammen, in der nicht nur feste Verkaufspreise für Alizarin, sondern auch limi-
tierte Absatzquoten für jede der beteiligten Firmen festgeschrieben wurden.
Diese Konvention ist als erstes Kartell, das Preisabsprachen für einen **Farb-
stoff** zum Inhalt hatte, in die Geschichte der chemischen Industrie eingegan-
gen. Da die Kontrahenten sich aber gegenseitig hintergingen und zu Übervor-
teilen suchten, brach die Alizarinkonvention im August 1885 endgültig zusam-
men. Allerdings kam es im Jahre 1900 zu einem zweiten Kartell in Sachen Aliza-
rin²⁹⁹⁾, da die chemische Industrie profitable Verkaufsquoten und -preise nur
durch eine derartige monopolistische Politik gewährleistet sah.

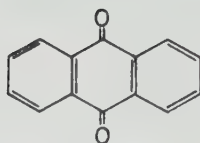
a) Die Sulfonierungsreaktion

Nach diesem Streiflicht auf die wirtschaftsgeschichtlichen Implikationen der
technischen Alizarinsynthese wollen wir nun aber endlich auf die chemischen
Details des Sulfonsäureverfahrens zu sprechen kommen. Genau genommen mußte
man, wie schon bei der Besprechung der Brommethode, **zwei** Sulfonsäureverfahren
behandeln. Das eine davon, das ganz analog der "zweiten" Brommethode konzi-
piert war (d.h. die Reaktionsschritte Anthracen $\rightarrow$ Anthracensulfonsäuren $\rightarrow$
Anthrachinonsulfonsäuren $\rightarrow$ Alizarin beinhaltete), aber technisch nie be-

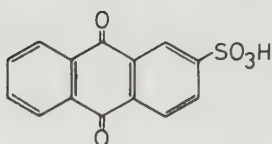
Anthracen


 $\downarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

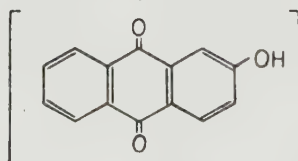
Anthrachinon


 $\downarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

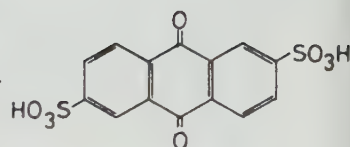
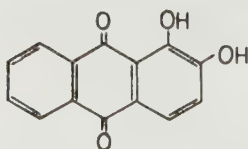
Anthrachinon-2-sulfonsäure


 $\downarrow \text{KOH}$

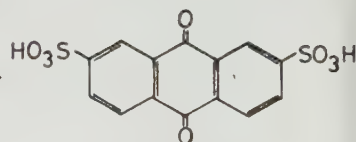
1-Hydroxy-anthrachinon


 $\downarrow \text{KOH}$
Oxidation

Alizarin



2,6-Anthrachinon-disulfonsäure



2,7-Anthrachinon-disulfonsäure

Abb. 47: Darstellung des Alizarins nach dem Sulfonsäureverfahren. Da nur die Alkalischmelze der Anthrachinon-2-sulfonsäure reines Alizarin ergibt, muß die Reaktion so geführt werden, daß die Bildung größerer Mengen an 2,6- und 2,7-Anthrachinondisulfonsäure unterbleibt.

nutzt wurde, soll hier nicht diskutiert werden, obwohl die im zweiten Band dieser Arbeit veröffentlichten Briefdokumente zeigen, daß die Beschäftigung mit diesem Weg in den Jahren 1869/70 besonders Caro sehr beanspruchte. Wir wollen uns vielmehr nur mit dem zweiten, in der Praxis tatsächlich auch realisierten Sulfonsäureverfahren beschäftigen. Nach heutiger Nomenklatur wäre diese Methode so zu umreißen, wie in Abbildung 47 angegeben.

Wie man sieht, liefert nur die Alkalischmelze der Anthrachinon-2-monosulfonsäure Alizarin, d.h. das in 1,2-Position **zweifach** hydroxylierte Anthrachinon, während aus den zwei isomeren Anthrachinondisulfonsäuren (der 2,6- und der 2,7- Anthrachinondisulfonsäure, die in einer weitergehenden Reaktion sehr leicht aus dem Primärprodukt, der oben genannten Anthrachinon-2-sulfonsäure, entstehen) **dreifach** hydroxylierte Anthrachinonderivate (Flavo- und Anthrapurpurin) gebildet werden³⁰⁰⁾. Die Zusammensetzung des gebildeten Farbstoffes war also extrem abhängig von der Natur des in die Alkalischmelze eingebrachten "Sulfonierungsgemisches", bei dessen Herstellung wiederum Konzentration und Art des benutzten Sulfonierungsreagenses, Reaktionsdauer und -temperatur als entscheidende Parameter **eingingen**³⁰¹⁾: Bis zum Beginn des Jahres 1870 erhielt man die Sulfonsäuren des Anthrachinons allgemein durch Behandlung mit gewöhnlicher Schwefelsäure, doch mußte man, damit überhaupt eine Reaktion stattfand, bei einer Temperatur von 270°C arbeiten. Natürlich führten diese nicht gerade milden Reaktionsbedingungen in erheblichem Maße zur oxidativen Zerstörung des in die Reaktion eingesetzten Anthrachinons und damit zu schlechten Ausbeuten:

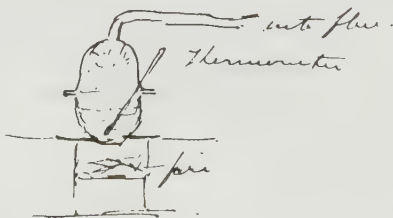
"In der Alizarinfabrik von Bindschedler in Basel (?) hat sich Phtalsäure in größeren Mengen als Nebenprodukt gezeigt. Sie entsteht bei der Darstellung der Anthrachinonsulfosäure (aus Anthrachinon bei 270°) und findet sich in dem Sublimat, das wir bisher für ziemlich reines Anthrachinon hielten [1] neben diesem. Die Menge der Phtalsäure soll 10% (!!) vom Anthrachinon betragen, und dürfte, wenn sie [1] was ich nicht glaube [1] auch in andern Fabriken in solcher Menge sich bildet, eine Hauptverlustquelle der Alizarinfabrikation sein."³⁰²⁾

Außerdem entstanden etliche unerwünschte Nebenprodukte und die Alkalischmelze dieses uneinheitlichen Sulfonierungsgemisches ergab Farbstoff-Chargen, die von Ansatz zu Ansatz variierten und sich in ihrem Verhalten gegenüber der gebeizten Textilfaser³⁰³⁾ völlig unberechenbar verhielten. Es lag daher nahe, statt der gewöhnlichen Schwefelsäure "rauchende" H_2SO_4 , d.h. eine Schwefelsäure mit einem Überschuß an Schwefeltrioxid, zu benutzen. Obwohl auf diese Weise die Ausbeuten geringfügig gesteigert werden konnten:

"What percentage of Sodium or Calcium salt do you obtain from Anthraquinone by means of ordinary sulphuric acid? Our results have been much lower than theory and we are now making some operations again with fuming acid which appears to be yielding much better. According to theory we should get from one part of Anthraquinone nearly two parts of sodium salt."³⁰⁴⁾

mußte auch bei Verwendung einer Schwefelsäure mit etwa 10%igem Anhydridgehalt noch relativ hoch erhitzt werden. Die infolgedessen immer noch eintretenden mißliebigen Nebenreaktionen ließen sich erst seit 1873 (!) unterbinden, als der in der Fabrik der Gebrüder Gessert (Elberfeld) tätige Chemiker J. Koch die Anwendung von sehr hochprozentigem Oleum (mit einem Gehalt von 40-50% Schwefeltrioxyd) in die Alizarinfabrikation einführte³⁰⁵). Während diese hochprozentige Säure zunächst nur aus Böhmen bezogen werden konnte, gingen dank der grundlegenden Untersuchungen von Clemens Winkler (1838-1904), die eine großtechnische Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren möglich machten, seit 1876 auch die einheimischen Produzenten auf die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure über. Es ist hier nicht der Ort, um die enormen Auswirkungen zu diskutieren, die die Bedürfnisse der Alizarinfabrikation auf die Entwicklung der Schwefelsäureindustrie ausübten, denn dann müßte man gleichermaßen die Innovationsschübe besprechen, die von der Alizarinproduktion auf die Herstellung bzw. Regenerierung des Dichromats, auf die Teerdestillation und viele andere Gebiete mehr ausgingen. Es soll aber doch noch angedeutet werden, daß die Durchführung der Sulfonierungsreaktion auch an den chemischen Apparatebau völlig neue Anforderungen stellte. Die Verwendung von gußeisernen Sulfonierungskesseln stellte sich als problematisch heraus³⁰⁶), da das zunächst verwendete Material nicht hinreichend säurebeständig war:

"We are still using Iron pots for the acid treatment. We have experimented with ordinary 10 gallon Carron pots - I dare say you know them - arranged thus.



The top one is to condense the sublimed anthrakinone. We now propose having a thicker pot cast and a leaden dome or cone made to cover it as the acid vapour which rises is dilute and erodes the iron. Carron pots are scarcely safe to use as they are so very thin, about 1/8th of an inch & sometimes have sand holes. The iron however is but little acted upon by the acid."³⁰⁷

Deshalb führte man die Reaktion zeitweise in großen gläsernen Kolben durch, eine Alternative, die zuerst bei der Firma Perkin & Son³⁰⁸) in Greenford Green geprüft wurde,

"We are now working a lot in glass with ordinary acid to ascertain if the Iron is injurious in this process."³⁰⁹⁾

um dann von Caro auch bei der BASF eingeführt zu werden. Caro mußte sich die ersten Versuchsretorten eigens aus Berlin kommen lassen und bat den in Berlin ansässigen Liebermann, ihm bei deren Beschaffung behilflich zu sein:



"Falls es Ihnen nicht zu viel Mühe verursacht, bitte ich Sie freundlich sich bei Warmbrunn oder Rohrbeck zu erkundigen, ob dieselben gut gekühlte Glaskolben (Destillirkolben) mit ganz kurzem Hals und von etwa 6-10 Liter Capacität vorrätig haben oder auf Bestellung machen würden. Perkin wendet solche mit sehr gutem Erfolg für die Sulfosäuredarstellung an. Sollten sich dergleichen (wenn auch kleiner) vorfinden, so bitte ich mir einige zuzusenden."³¹⁰⁾

Da es damals aber noch nicht möglich war, große Glasretorten spannungsfrei herzustellen, zerbarsten die Kolben bei den hohen Temperaturen der Sulfonierungsreaktion recht leicht³¹¹⁾, so daß man schließlich zur Benutzung von eisernen Rührwerkapparaten zurückkehrte. Sie waren aus besonders säurebeständigem, doppelwandigem Gußeisen hergestellt und innen emailliert (Abb. 48 a,b).

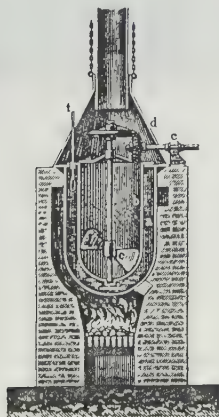


Abb. 48a: Prototyp eines bei der Alizarindarstellung angewandten Sulfonierungskessels. Legende: a Ölbad, b Emaillierter Kessel mit Rührer c, d Beweglicher Abzug zum Ableiten der Dämpfe, t Thermometer. Aus: Schultz (1882), S. 915, Fig. 103.

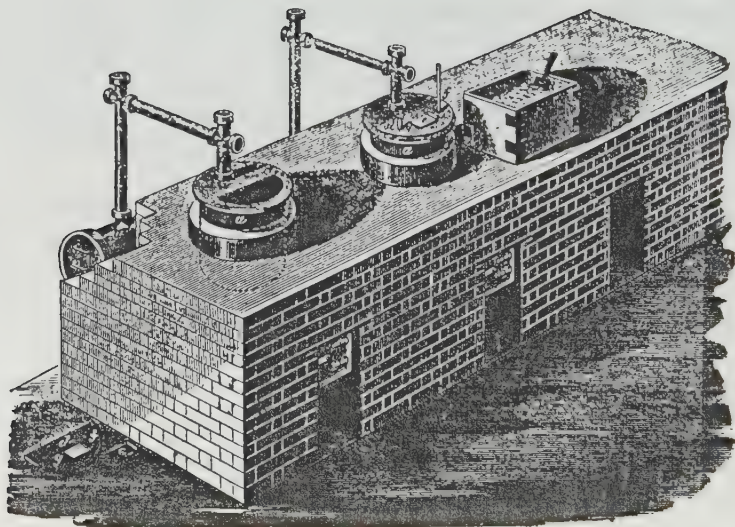


Abb. 48b: Auch Perkins Alizarinsynthese über das 9,10-Dichloranthracen (vgl. Abb. 45) beinhaltete einen Sulfonierungsschritt, den er in Anlagen wie dieser durchführte. Perkin bediente sich nach vielem Hin- und Herprobieren ebenfalls gußeiserner Sulfonierungskessel **a**, aus denen überschüssige Säuredämpfe durch ein Ableitungsrohr **b** in einen Behälter **c** geleitet wurden, wo man sie kondensierte. Eine halbkreisförmige Luke **d** mit Bleikappe **e** diente zum Beschicken der Apparatur mit 9,10-Dichloranthracen, das Thermometer **f** zur Temperaturkontrolle. An der mit **g** bezeichneten Stelle befand sich eine kleine, mit einem Holzpflöck verschließbare Öffnung, durch die Proben zur Überwachung des Reaktionsverlaufes entnommen werden konnten. Aus: Perkin (1879a), S. 589.

Dieser Exkurs in die – in Details noch weitgehend unerforschte – Geschichte des chemischen Apparatewesens soll die ganze Vielschichtigkeit der Probleme andeuten, die gelöst werden mußten, bevor eine Alizarinproduktion in größerem Maßstab überhaupt durchführbar war. Da Graebe an der Ausarbeitung dieser technischen Probleme aber nicht direkt beteiligt war, sondern sich nur mit rein chemischen Aspekten der Sulfonierungsreaktion beschäftigte, soll uns im folgenden noch einmal deren komplizierter Chemismus beschäftigen.

Wie bereits gesagt, war ein ganz entscheidender Schritt auf dem Weg zur Ermittlung günstiger Sulfonierungsbedingungen der Übergang von der gewöhnlichen zur hochprozentigen Schwefelsäure: Bei Verwendung von hochprozentigem Oleum, das Reaktionstemperaturen von nur 110–140°C ermöglichte, hatte man es nämlich in der Hand, den Verlauf der Sulfonierungsreaktion nach Belieben zu steuern, und das war sehr wichtig. 1876 wurden erstmals Analysen publiziert, aus denen sich zweifelsfrei ergab, daß nur das Verschmelzen der Anthrachinon-2-sulfonsäure wirklich reines Alizarin (1,2-Dihydroxyanthrachinon) lieferte³¹²⁾ und damit einen Farbstoff, der auf mit Tonerde gebeizten Fasern mit einem bläustichigen Rot färbte. Er kam unter dem Namen "Alizarin Bläustich" in den Handel. Wenn man dagegen von einem Sulfonierungsgemisch ausging, das auch 2,6- bzw. 2,7-Anthrachinondisulfonsäure enthielt, so bestand der durch die Alkalischmelze entstehende Farbstoff nicht aus reinem Alizarin, sondern war angereichert mit wechselnden Mengen Anthrapurpurin ("Alizarin Rotstich") oder Flavopurpurin ("Alizarin Gelbstich") und färbte, wie die Namen der Handelsbezeichnungen schon andeuteten, beim gleichen Färbeverfahren mit einem eher gelblichen Rot³¹³⁾. Solche Mischungen von verschiedenen Farbstoffen der Alizarin-Gruppe (Alizarin, Purpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin) wurden seit Mitte der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts durchaus gezielt und in großer Menge für die Kattundruckereien und Baumwollfärbereien hergestellt. Wann der Einfluß der diversen Anthrachinonsulfonsäuren auf die Qualität des Produktes im Detail verstanden wurde, läßt sich nur sehr schwer bestimmen, da viele Erkenntnisse hermetisch hinter den Fabrikmauern verschlossen blieben. Sicher ist aber, daß man bei der BASF aufgrund des Befundes, daß sich manchmal gelbstichiges, ein anderes Mal aber wieder bläustichiges "Alizarin" bildete, schon Ende 1869/Anfang 1870 zu ahnen begann, daß das Verfahren, das Caro, Graebe und Liebermann in ihrem englischen Patent vom 25.6.1869 angegeben hatten, kein reines Alizarin, sondern ein noch nicht kontrollierbares Farbstoffgemisch lieferte. Unter diesen Bedingungen war an eine Großproduktion des Alizarins natürlich noch nicht zu denken:

"Die Alizarinfabrication wird bei uns noch nicht im Großen betrieben, dagegen sind wir fortwährend mit quantitativen Versuchen beschäftigt, und haben bedeutende Fortschritte gemacht. Wir haben es sicher mit mehr als einem Farbstoff zu thun, und werden nicht eher fabriciren^[1] solange nicht die Bedingungen festgestellt sind, um mit größter Sicherheit jedesmal das gewünschte Resultat zu erhalten ... Brünig ist noch nicht im Stande regelmäßig zu fabriciren, und der Umstand, daß sein Farbstoff ein Gelb Roth färbt, zeigt deutlich, daß er in das eigentliche Wesen der Sache noch nicht eingedrungen ist."³¹⁴⁾

Erst im Januar 1871 konnte Caro stolz mitteilen, daß es ihm - wenn auch nur in kleinen Mengen - nunmehr gelungen sei, ein synthetisches Alizarin herzustellen, daß dem aus Pflanzen isolierten hinsichtlich seiner färberischen Eigenschaften erstmals wirklich entspräche. Dieser Sachverhalt sei nachdrücklich betont und mit einem Zitat untermauert, denn in der bisher vorliegenden Literatur über die technische Alizarinsynthese wird stets der Anschein erweckt, als habe man bei der BASF nach den Vorschriften des Alizarinpatentes von Caro, Graebe und Liebermann schon seit 1870 pures Alizarin herstellen können. Dem war, wie alle Ausführungen in diesem Kapitel beweisen, eindeutig nicht so:

"Hinsichtlich der Qualität des künstlichen Alizarin's haben wir neuerdings große Fortschritte gemacht und das technische Verfahren festgestellt, reines Alizarin zu erzeugen. Letzteres färbt prachtvolle Violets und bläuliche Rosa's - in jeder Weise mit dem Pflanzen-Alizarin identisch, während dies bekanntlich bisher nicht der Fall war."³¹⁵⁾

Um definierte und reproduzierbare Alizarinfarbstoffe darstellen zu können, mußte man, und das war allen Beteiligten klar, zuallererst den Ablauf der Sulfonierung genau studieren: Es galt herauszufinden, welche Anthrachinonsulfonsäure bei der Alkalischemelze konkret welches Hydroxyanthrachinon ergab und ferner, wie man die jeweils gewünschte Sulfonsäure gezielt und in guten Ausbeuten darstellen oder aber aus einem Gemisch mehrerer isomerer Sulfonsäuren abtrennen konnte: Im Firmenarchiv der BASF (Ludwigshafen) werden mehrere kleine Laborjournale Caros aufbewahrt, aus denen hervorgeht, wie Caro im Jahre 1870 versuchte, mit akribisch dokumentierten Reihenversuchen die besten Sulfonierungsbedingungen zu ermitteln³¹⁶⁾. Interessanterweise erschien am 30.11. 1871 ein Annalen-Heft mit einer Abhandlung von Graebe und Liebermann, in der die beiden offen zugaben, daß nach der in ihrem Patent vom 25.6.1869 niedgelegten Vorschrift bei der Sulfonierung ein Gemisch mehrerer Sulfonsäuren entsteht:

"Wie wir zuerst in Gemeinschaft mit Caro fanden, wird Anthrachinon beim Erwärmen mit Schwefelsäure über 200° in Sulfosäuren verwandelt, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat Alizarin liefern. Bei der analytischen Untersuchung der entstehenden Säuren hat sich nun gezeigt, daß sich hierbei je nach den Umständen Monosulfosäure oder Bisulfosäure bildet. Verfärbt man so wie Caro und wir in unserem englischen Patent beschrieben haben ..., so erhält man Gemenge beider Sulfosäuren. Je nachdem man länger oder kürzer erwärmt und die Temperatur mehr oder weniger steigert, überwiegt die eine oder die andere. Ob

bei dieser Reaction verschiedene isomere Monosulfosäuren oder Bisulfosäuren sich bilden, haben wir bisher nicht verfolgt, indem die Trennung der Säuren eine sehr schwierige ist. ..."317)

Leider lassen sich aber trotz dieser Abhandlung, auf die im nächsten Kapitel noch einmal Bezug genommen wird, die einzelnen Erkenntnisschritte und -etappen bei der Aufklärung der Sulfonierungsreaktion nur schwer nachvollziehen, denn sie schlugen sich meist gar nicht (und wenn, dann mit zeitlicher Verzögerung und bewußt unscharf formuliert) in offiziellen Publikationen nieder. Selbst als am 1.7.1877 das erste deutsche Reichspatentgesetz in Kraft trat, gehörte es immer noch zu den gängigen Praktiken der Industrie, wissenschaftliche Erkenntnisse zurückzuhalten und als "Fabrikgeheimnis" zu hüten: Es bedeutete ja zunächst einen Konkurrenzvorteil und damit Aussicht auf höhere Gewinnspannen, wenn man eine bestimmte Prozeßführung eher und besser beherrschte als eine andere Firma. Allerdings wurde dieser Vorteil damit erkaufte, daß vielfach nutzlose Parallelforschung betrieben wurde und durch die Unterbindung jeglichen Erfahrungsaustausches wichtige, einer zügigen Weiterentwicklung der wissenschaftlichen Diskussion förderliche Faktoren und Anregungen entfielen. Daß man nicht nur bei der BASF, sondern auch bei Hoechst (und natürlich auch anderswo) fieberhaft daran arbeitete, das Entstehen isomerer Farbstoffe bei der Alizarinproduktion zu beherrschen, läßt sich sehr gut aus folgendem, an den Hoechster Chemiker Ferdinand Riese gerichteten Brief heraushören:

"Über Ihre Erfolge in Höchst habe ich mich immer sehr gefreut. Sie haben da ein schönes Werk gethan und ein interessantes Arbeits- und Forschungsgebiet noch immer vor sich. Schade daß das Fabrikinteresse Publikationen verbietet. Das Studium der Ausbeute und Nebenproductverhältnisse, jetzt immer mehr von hohem theoretischem Interesse werdend, kann durch nichts mehr als die technische Forschung gefördert werden, bleibt aber leider in den Resultaten der letzteren meist im Geheimniß vergraben. Nun, mögen die "klingenden" Erfolge für Sie um so größere werden!"318)

Graebe und Liebermann waren im Auftrage der BASF an der wissenschaftlichen Aufklärung des in Ludwigshafen benutzten Sulfonsäureverfahrens beteiligt. Ihre Beiträge waren vor allem analytischer Art, denn sie charakterisierten für Caro und Glaser bestimmte, während des Reaktionsablaufes anfallende Zwischenprodukte. Zu dieser Form der Zusammenarbeit mit der BASF war Graebe gerne bereit, zumal ihm die für die Untersuchung benötigten Chemikalien zumeist kostenlos von der Fabrik zur Verfügung gestellt wurden. So schrieb er an Glaser:

"Morgen in 8 Tagen denke ich wieder in Königsberg einzutreffen und werde ich dann auf die Anthrachinonmonosulfosäure fahnden. Lieb wäre es mir, wenn Sie mir etwas Anthrachinon und Anthracen schicken würden. Wie ich Ihnen schon persönlich mittheilte, bin ich gerne bereit, Substanzen, über deren Zusammensetzung sie Aufschluß haben wollen, zu analysiren."³¹⁹⁾

Allerdings hatte diese Kooperation mit der BASF ihren Preis. Graebe, der als Wissenschaftler natürlich Interesse daran hatte, sich im Kollegenkreis durch eine möglichst große Zahl von Fachpublikationen zu profilieren, war hinsichtlich der Veröffentlichung jener Ergebnisse, die er bei den im Auftrage der BASF ausgeführten Arbeiten erzielt hatte, nämlich nicht mehr frei. Vielmehr mußte jedes Detail, das er zu veröffentlichen wünschte, erst von Caro, der als eine Art Zensurbehörde wirkte, genehmigt werden. Bitten wie diese:

"Ich beabsichtige, nächsten Sonnabend Vormittag in Mannheim einzutreffen, um die Herren der Badischen Anilin- und Sodafabrik um ihre Zustimmung zu dem Theil unsrer für den Ausstellungsbericht bestimmten Abhandlung über das künstliche Alizarin zu bitten, welcher von der Fabrikation handelt. ... Sehr erwünscht wäre es mir, wenn Sie im wissenschaftlichen Interesse dahin zu wirken wüßten, daß die Herren nicht allzu ängstlich in der Mittheilung etwaiger Daten sind."³²⁰⁾

verhallten nicht selten ungehört, und aus der Formulierung der entsprechenden Absagen läßt sich oftmals erahnen, wieviel Information über den tatsächlichen Erkenntnisstand man der Öffentlichkeit in den schließlich "genehmigten" Publikationen vorenthielt:

"Wegen der von Ihnen beabsichtigten Publication würde ich Sie nur bitten^[7] durch nichts darin zu verrathen, daß die Umwandlung der Sulfosäure in Alizarin durch Einwirkung von Alkalien unter Druck geschieht - vielleicht genügt die Angabe^[7] daß besagter Körper als Nebenproduct bei der Alizarinfabrication erhalten worden ist, und seine Bildung von der Art, in der der Schmelzproceß geleitet wird, abhängt."³²¹⁾

b) Die Alkalischmelze

Wenn man sich das Reaktionsschema in Abbildung 47 nochmals genauer anschaut, so wird einem auffallen, daß die Verschmelzung der Anthrachinonsulfonsäuren mit Alkalihydroxid anders verläuft, als man das von dem Reaktionstyp, den Kekulé, Wurtz und Dusart im Jahre 1867 studiert hatten, gewohnt war. Bei der Alkalischmelze der Anthrachinonsulfonsäuren findet nämlich nicht nur ein Austausch der Sulfonsäuregruppen gegen eine Hydroxylgruppe statt, sondern zugleich ein Oxidationsprozeß, durch den eine Hydroxylgruppe in α -Stellung eingeführt wird. Im Gegensatz zur gewöhnlichen Alkalischmelze spricht man bei einem derartigen Prozeß deshalb von "Oxidationsschmelze". Es fiel seinerzeit

nicht ganz leicht, dem Reaktionsverlauf bei der alkalischen Verschmelzung der Anthrachinonsulfonsäuren auf die Spur zu kommen, da sich, ohne daß man sich dessen bewußt war, mehrere Problemfelder überlappten und zu zusätzlichen Komplikationen führten: 1) Die erste Schwierigkeit bestand darin, daß man erst 1871 in der Lage war, die verschiedenen, bei der Sulfonierung anfallenden Anthrachinonsulfonsäuren (**Mono-** und isomere Anthrachinondisulfonsäuren) zumindest im kleinen so aufzutrennen, daß man die Versuche mit hinreichend reinen Substanzen durchführen konnte³²²⁾. 2) Erschwerend war weiterhin die Tatsache, daß man zunächst wähnte, eine ganz normale Alkalischmelze durchzuführen³²³⁾, aber nicht bedachte, daß man die Schmelzversuche im Labor de facto bei Bedingungen vorgenommen hatte, die denen einer **Oxidationsschmelze** entsprachen: Man arbeitete nämlich in offenen Schmelztiegeln und unter stetem Rühren, so daß Luftsauerstoff zugeführt wurde und als Oxidationsmittel wirken konnte. Eine Übertragung der Laborerfahrungen in technische Dimensionen war mithin unzulässig, da in den in der Fabrik benutzten Schmelzkesseln, auch wenn diese anfangs offen waren, völlig andere Bedingungen gegeben waren als in den Labortiegeln, Bedingungen, die infolge des in den Rührkesseln herrschenden Sauerstoffmangels eher denen einer **normalen Alkalischmelze** entsprachen. Carl Glaser, der langjährige Leiter der Alizarinabteilung bei der BASF, hielt in seinen Erinnerungen fest:

"Monatelang plagten wir uns mit den ersten Schmelzversuchen, die mit den ungetrennten Natronsalzen der Sulfosäuren unternommen wurden; die Versuche wurden zunächst in einer kleinen flachen Silberschale im Oelbad unternommen; die Schmelzmasse, Aetznatron mit gepulvertem Salz der Anthrachinonsulfosäure in empirisch ermitteltem Verhältniss, gemischt und einige Stunden lang bei gesteigerter Wärme des Oelbades unter stetem Rühren behandelt, ergaben bei 100-Gramm Versuchen zufriedenstellende Resultate; wir verfolgten beim Schmelzvorang als Zwischenprodukt das Oxyanthrachinon und bekamen nach dem Auflösen der Schmelze in viel Wasser und Ausfällen des Farbstoffes mit Salzsäure das gelbe Alizarin, das in normaler Weise färbte. ... Bei Versuchen mit 500 Gramm Mengen begannen schon die Schwierigkeiten, mit denen ich jahrelang geplagt war; Versuche mit 10 Kilo gaben noch schlechtere Resultate; je größer ich die Menge nahm, um so unbefriedigender verlief der Prozess; die Schmelze dauerte unverhältnismäßig lange, war zum Teil verbrannt, zum Teil noch nicht zu Ende; der Farbstoff war schon im äußeren Ansehen braunschwarz statt hellgelb; die Ausbeuten waren denkbar unbefriedigend. Wir suchten den Fehler lange Monate hindurch; es wurde Kali anstatt Natron genommen; Versuche im Autoklaven wurden wieder von neuem aufgenommen, obwohl sie in keinem Falle gute Resultate gegeben hatten" ³²⁴⁾

Glaser's Angabe, daß zeitweise damit experimentiert worden sei, die Alkalischmelze der Anthrachinonsulfonsäuren unter erhöhtem Druck ablaufen zu lassen, ist glaubhaft. Zumindest wissen wir aus dem Briefwechsel zwischen Perkin und Caro, daß die Firma Perkin & Sons mit schmiedeeisernen Autoklaven arbeitete - es haben sich sogar zwei aus dem Jahre 1870 stammende Skizzen der von Perkin

benutzten Schmelzröhren erhalten (Abb. 49) -, und es ist anzunehmen, daß die BASF diese Methode zeitweise kopierte, da Perkin mit seiner Apparatur gute Erfahrungen gemacht hatte:

"I have been working with an 11 gallon Pressure tube with solutions of different densities over the naked fire. I do not get such good results with dilute solutions (say 5 p.c. of Anthrakinonsulphate of sodium & 7 1/2 p. Soda) as with stronger ones, and the color produced with dilute solutions dissolves in alkalis with a reddish brown color & not purple. But with 25 p.c. Soda salt & 25 p.c. Soda I do very well. ... I have been working at a pressure of 250 to 300 lbs on the inch in a 9 inch wrought tube. ... we use 25 lbs of sodium salt at the time in this tube. We are having a series of these tubes connected with each other made. ... they will take about 250 lbs. of sodium salt. we shall judge the temperature by the pressure gauge. ..." ³²⁵⁾

Völlig zu Recht warnte Perkin seine in Sachen des chemischen Apparatebaus noch relativ unerfahrenen Kollegen von der BASF aber davor, die Druck-Alkalischmelze in gußeisernen Kesseln ablaufen zu lassen und schrieb:

"We would advice you to be very careful in working the Soda salt in Cast Iron vessels as we find the pressure at times is 340 lbs on the inch & from a note at the foot of your letter we understand you to be working in Cast Iron." ³²⁶⁾

Das Arbeiten in gußeisernen Kesseln war in der Anfangsphase, in der die Alkalischmelze bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt wurde, in der Tat nicht ganz ungefährlich, denn das Natriumhydroxid griff das Eisen auf Dauer an und zerstörte es. Die Bildung von basischem Eisen-III-hydroxid ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; eine Modifikation des "Goethits"), die dabei stattfand, wurde von Graebe im Jahre 1880 näher studiert ³²⁷⁾. Diese Arbeit war übrigens eine der wenigen, in denen sich Graebe mit einem Thema aus der anorganischen Chemie beschäftigte. Neben der Beanspruchung durch das bei hohen Temperaturen einwirkende Natriumhydroxid bestand aber noch eine andere Gefahr für die gußeisernen Schmelzkessel: Bei der Art und Weise, wie man die Sulfonsäuren des Anthrachinons in den ersten Jahren der Alizarinfabrikation verschmolz, d.h. ohne Zusatz von Oxidationsmitteln, entwickelte sich nämlich immer auch Wasserstoffgas. Auf die Hintergründe dieser Nebenreaktion, die Graebe und Liebermann 1871 aufklärten, werden wir gleich noch eingehen, wollen aber hier schon auf die fatalen Folgen hinweisen, die sich - abgesehen von der Gefahr der Knallgasbildung - ergeben konnten, wenn der Wasserstoff mit dem im Gußeisen stets enthaltenen Kohlenstoff zu Methan reagierte und dadurch die Apparatur korrodierte. Wie aus den bereits zitierten Lebenserinnerungen Carl Glasers hervorgeht, bemerkte man die für den Ablauf der anfänglich benutzten Alkalischmelze so typische Gasentwicklung schon lange, bevor Graebe und Liebermann zu deren theoretischen Verständnis beitrugen:

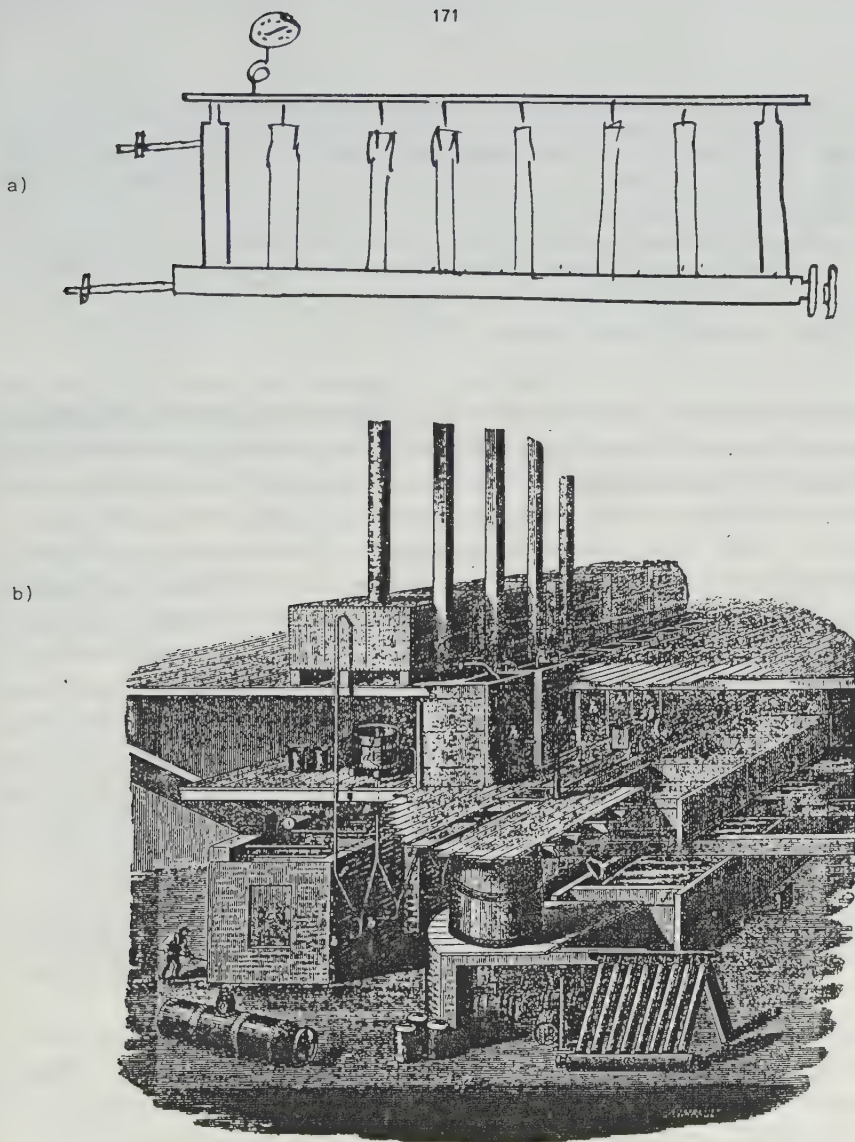


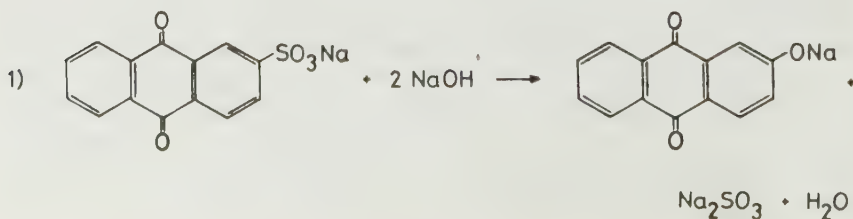
Abb. 49: Perkin benutzte zur Alkalischmelze der Sulfonsäuren einen sogenannten Howardschen Sicherheitskessel, der im Prinzip nichts anderes war als ein System von mehreren gußeisernen verschließbaren Röhren. Das untere horizontale Verbindungsrohr enthielt auf der einen Seite eine Öffnung zum Reinigen des Apparates, am oberen horizontalen Verbindungsrohr befanden sich Manometer und Sicherheitsventil. Das gesamte Röhrensystem wurde mit der wäßrigen Alkalilösung und der Anthrachinonsulfonsäure beschickt und in einer Art Backofen erhitzt. Abbildung a ist einem Brief W.H. Perkins entnommen, vgl. diese Arbeit, Bd.2, S. 642; Abbildung b stammt aus einer Abhandlung Perkins, vgl. Perkin (1879a), S. 591.

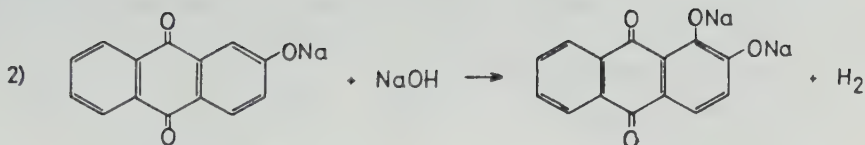
"... Wie heute erinnere ich mich noch eines Versuches im Frühjahr 1871, bei dem ich einen kleineren Autoclaven mit einer Schmelze von etwa 1/2 Kilo, die Tags vorher gemacht wurde, am andern Morgen öffnete und starken Druck darin fand, obwohl der Autoclav nur lauwarm war, die Schmelze spritzte mir in's Gesicht und verbrannte mich teilweise; obwohl die Erhitzung und Konzentration genügend und auch die Zeit überschritten war, gab es ungeeignete Ausbeute, ungenügende Färberesultate trotz der schönen gelben Farbe der Ausfällung. Woher kam der Druck im Autoclav? Organische Substanz war doch nicht zerstört? Wenn ich damals dieser Erscheinung nachgegangen wäre, hätte ich das Gas als Wasserstoff erkennen müssen und wäre vielleicht dadurch zur Erkennung des Fehlers im Schmelzprozess gekommen."³²⁸⁾

Neben der Wasserstoffentwicklung gab es aber noch eine andere auffallende Nebenreaktion bei der Alkalischemelze: diese führte zum Auftreten von 2-Hydroxyanthrachinon, das selber kein Farbstoff war und deshalb die Qualität des Reaktionsproduktes verminderte³²⁹⁾. Beides, das Auftreten von Wasserstoffgas und von 2-Hydroxyanthrachinon, hatte, wie Graebe und Liebermann im Jahre 1871 erkannten, die gleiche Ursache. Ihnen war es inzwischen nämlich gelungen, das bei der Sulfonierung anfallende Produktgemisch soweit aufzuarbeiten, daß sie das Verhalten der Anthrachinonmonosulfonsäure bei der Alkalischemelze erstmals getrennt von dem der Anthrachinondisulfonsäuren studieren konnten. Bei der Beschäftigung mit der Anthrachinonmonosulfonsäure merkten sie, daß deren Alkalischemelze in zwei mehr oder weniger deutlich zu unterscheidenden Stufen ablief: zuerst bildete sich das bewußte 2-Hydroxyanthrachinon, das man im Laborjargon nicht ganz zutreffend als "Isoalizarin" bezeichnete. Dieses wurde dann in einer weitergehenden Reaktionsstufe zum 1,2-Dihydroxyanthrachinon, also zum Alizarin, oxidiert:

"Es läßt sich bei einiger Vorsicht beobachten, daß beim Schmelzen der Anthrachinonmonosulfonsäure zwei Reactionen sich folgen. Zuerst entsteht die dieser Sulfosäure entsprechende Hydroxylverbindung, das Monoxyanthrachinon, und dieses liefert erst durch die oxydirende Einwirkung von Kalihydrat das Bioxyanthrachinon (Alizarin)."³³⁰⁾

In der modernen Strukturformelschreibweise ergibt sich bei der nicht oxidativen Alkalischemelze des "Silbersalzes" - mit diesem Namen wurde wegen seines Aussehens (silbrige Blättchen) das Natriumsalz der Anthrachinon-2-sulfonsäure bezeichnet³³¹⁾ - nach Graebe und Liebermann also folgendes Bild:

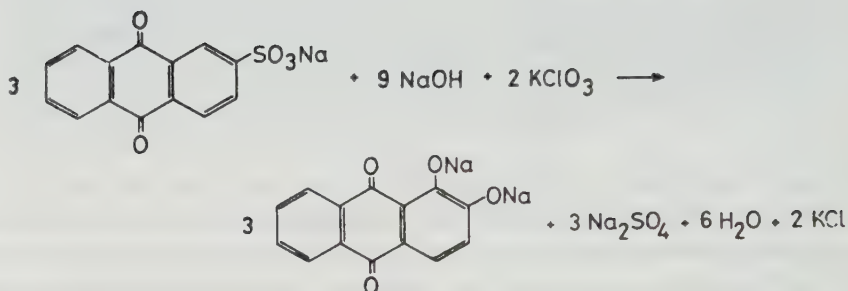




Damit war klar: Das 2-Hydroxyanthrachinon entstand bei der Alkalischemelze der Anthrachinonmonosulfonsäure und zwar immer dann, wenn 1) die Alkalischemelze unvollständig abgelaufen war, d.h. nur der erste Reaktionsschritt stattgefunden hatte, oder wenn 2) der in der zweiten Reaktionsstufe entstehende Wasserstoff reduzierend auf das bereits gebildete Alizarin eingewirkt hatte. Es war also kein Wunder, daß das 2-Hydroxyanthrachinon ein steter, den Herren Caro, Glaser und Perkin wohlbekannter Begleiter des technisch dargestellten Alizarins war:

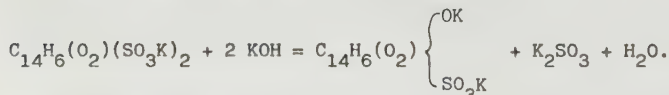
"Bei einer Reihe von systematisch angestellten Versuchen über den Schmelzprozeß habe ich bei Gelegenheit der qualitativen Analyse der einzelnen Producte das gebildete Alizarin der alkalischen Auflösung durch Eisenoxydhydrat entzogen, und auf diese Weise mehr oder minder tief roth gefärbte Lösungen erhalten, welche mit Säuren einen gallertartigen Niederschlag ausschieden. Dieser zeigte sowohl die von Glaser für sein Product beobachteten, als die von Rochleder für das Isoalizarin beschriebenen Eigenschaften. ... Es scheint ein steter Begleiter des Alizarin's zu sein, wenigstens habe ich bis jetzt noch kein davon absolut freies Product gefunden. Bei zunehmender Verdünnung des Gemenges aus Kali- (oder Natron)hydrat und Anthrachinonsulfosaurem Salz - sei dieselbe durch Wasser oder durch Salze und indifferente Körper hervorgebracht - nimmt die Menge des erzeugten Isoalizarin's zu, während gleichzeitig sich entsprechend weniger Alizarin und das der Bildung desselben vorausgehende Zwischenproduct - (Oxyanthrachinonsulfos.) bildet."³³²⁾

Merkwürdigerweise zog man aus Graebes und Liebermanns Beobachtung aber erst 1873 die Konsequenz und setzte der Schmelze ein Oxidationsmittel (Alkalinitrat oder -chlorat) zu³³³⁾. Dieses Verfahren, Oxidationsschemelze genannt, wirkte sich sehr positiv auf die Alizarin-Ausbeuten aus, denn fortan entfielen natürlich die oben genannten mißlichen Nebenreaktionen³³⁴⁾. Zum Vergleich sei die Reaktion der Anthrachinon-2-sulfonsäure unter den Bedingungen der Oxidationsschemelze ebenfalls durch eine Reaktionsgleichung angegeben:

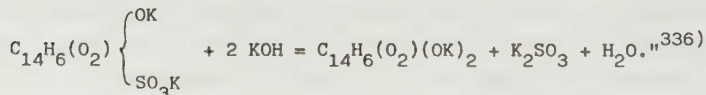


Während Graebe und Liebermann die Reaktionen, die die Anthrachinonmonosulfonsäure bei der gewöhnlichen Alkalischemelze eingeht, schon 1871 richtig erkannten³³⁵⁾, unterliefen ihnen bei der Interpretation der Umsetzungen der Anthrachinondisulfonsäuren Fehler, die erst 1876 richtiggestellt wurden. Graebe und Liebermann behaupteten nämlich, daß die isomeren Disulfonsäuren wie die Monosulfonsäure letztlich zum Alizarin, d.h. zum Dihydroxyanthrachinon, verschmolzen würden:

"Die Anthrachinonbisulfosäure liefert beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronhydrat Alizarin; aber auch hier läßt sich ein Zwischenglied beobachten und zwar mit viel größerer Leichtigkeit wie bei der Monosulfosäure. Zuerst wird der eine Schwefelsäurerest gegen Hydroxyl ausgetauscht und es entsteht das Kaliumsalz einer Oxyanthrachinonsulfosäure.

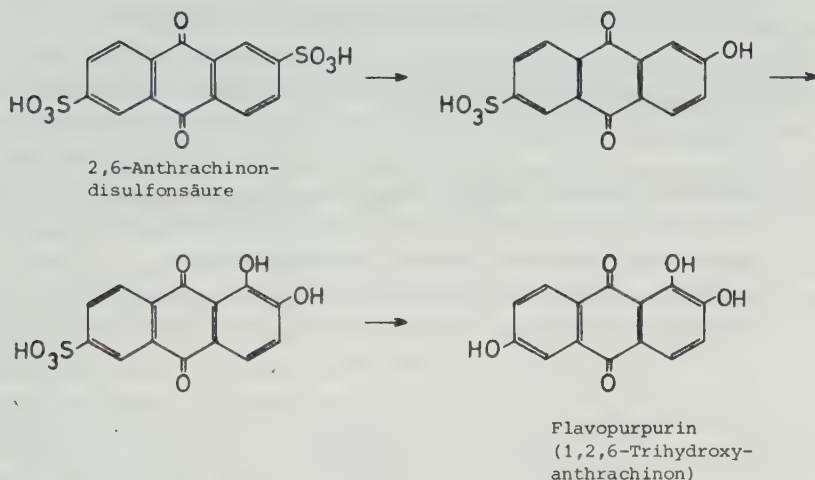


Bei etwas höherer Temperatur tritt dann auch der zweite Schwefelsäurerest aus und die Schmelze enthält Alizarin-Kali.



Reaktionen wie die oben angegebenen laufen bei der Alkalischemelze der im Sulfonierungsgemisch stets vorhandenen 2,6- und 2,7-Anthrachinondisulfonsäuren sicherlich ab, allerdings als eher unbedeutende Nebenreaktion. Wichtiger im Hinblick auf die Zusammensetzung des Farbstoffes ist vielmehr die Tatsache, daß auch hier - analog zu den bei der Anthrachinonmonosulfonsäure beobachte-

ten Verhältnissen – eine Oxidation stattfindet, so daß im wesentlichen Trihydroxyanthrachinone entstehen. Nach heutigem Verständnis wäre die Alkalischmelze der 2,6-Anthrachinondisulfonsäure so wiederzugeben:



Natürlich stellt sich die Frage, warum Graebe und Liebermann die Reaktion der Anthrachinondisulfonsäuren fehlinterpretierten, während sie den Reaktionsablauf bei der analogen Reaktion der Monosulfonsäure richtig erkannten. Auf diese Frage lassen sich zwei Antworten finden: Zum einen dürften sie, wie etliche Briefpassagen erkennen lassen, Schwierigkeiten mit der Isolierung der Reinsubstanzen gehabt haben, so daß ihre Elementaranalysen durch unzureichende Abtrennung von homologen Stoffen ein falsches Bild ergaben; zum anderen dürften sie einem irreführenden Analogieschluß zum Opfer gefallen sein, der sie glauben ließ, daß die Alkalischmelze der Anthrachinonsulfonsäuren dem gewohnten, von Kekulé, Wurtz und Dusart beschriebenen Reaktionsverlauf entspräche. Die Vermutung, daß die beiden Chemiker mit bereits vorgefaßten Meinungen, d.h. voreingenommen, an die Untersuchung des Problems herangegangen sind, läßt sich nicht nur anhand einiger Bemerkungen Graebes belegen, sondern auch durch ein Zitat aus den Lebenserinnerungen von Carl Glaser, in dem es heißt:

"... Wir waren wie blind in dem Vorurteil befangen, wir hätten es mit einem normalen Schmelzvorgang nach Kekulé-Dusart zu thun, bei welchem eine Sulfo-
gruppe durch ein Hydroxyl ersetzt wird. Der Vorgang der Alizarinbildung aus
der Anthrachinonsulfosäure mit Alkali verläuft aber nicht nach der allgemei-
nen Regel, sondern ein zweites Hydroxyl tritt neben dem ersteren ein; ..." ³³⁷

9.8.2.4. Die Rezeption und die Bedeutung der Alizarinsynthese

Es ist Zeit für eine Zwischenbilanz und die Frage, wie eigentlich die 1868 ge-
glückte Alizarinsynthese **damals** rezipiert wurde und wie man deren Stellenwert
und Bedeutung aus **heutiger** Sicht betrachtet bzw. zu beurteilen hat.

Die Alizarinsynthese zählt zu jenen Entdeckungen, die bereits bei ihrem Be-
kanntwerden allgemein großes Aufsehen erregten. Das Wort "allgemein" ist da-
bei keineswegs eine leere Phrase, denn Bewunderung und Anerkennung fand Graeb-
er und Liebermanns Leistung seinerzeit auf mehreren Ebenen. Wie die beiden Chemi-
ker **selber** die Bedeutung ihrer Synthese einschätzten, braucht hier nicht noch-
mals wiederholt zu werden: Aus den vorigen Kapiteln dürfte deutlich geworden
sein, daß die erstmalige Darstellung von künstlich gewonnenem Alizarin nicht
etwa das Ergebnis einer Zufallsentdeckung, sondern einer gezielten Suchstrate-
gie war, mithin also gewollt, beabsichtigt. Als Graebe und Liebermann sich mit
diesem Thema zu beschäftigen begannen - sie waren bezeichnenderweise kei-
neswegs die ersten, die das taten! -, ließen sie sich nicht nur von rein wissen-
schaftlichem Interesse leiten, sprich: der Frage, ob das rotfärbende Alizarin
nun ein Chinon sei oder nicht. Angesichts der immensen Bedeutung, die der
Krappfarbstoff seit jeher in der Textilfärberei hatte und angesichts der rie-
sigen Gewinne, die die technische Umsetzung jeder Farbstoffsynthese in der
aufstrebenden Teerfarbenindustrie versprach, waren ihre Untersuchungen glei-
chermaßen von ökonomischen Überlegungen motiviert. Um es kurz zu sagen: Grae-
be und Liebermann - und nicht nur sie - waren sich der wissenschaftlichen und
wirtschaftlichen Bedeutung einer möglichen Alizarinsynthese also schon bewußt
bevor sie diese überhaupt realisiert hatten. Vor dem Hintergrund, daß die bei
den Baeyer-Schüler stets bemüht waren, das rein wissenschaftliche Motiv ihrer
Alizarin-Arbeiten in den Vordergrund zu stellen, ist die Frage, wie eigentlich
ihre **Fachkollegen** die Nachricht von der erfolgreichen Synthese des Alizarins
kommentierten, von besonderem Interesse. Welcher Aspekt war für sie der her-
vorhebenswerte? Welche Kriterien legten sie ihren Urteilen zugrunde? Es ist
entlarvend, daß Baeyer, in dessen Laboratorium die Alizarinsynthese geglückt

war, deren Bedeutung in einem Brief an seinen ehemaligen Lehrer Kekulé offenbar vor allem im wirtschaftlichen und weniger im wissenschaftlichen Bereich sah:

"Uns im Laboratorium geht es gut, was haben Sie zu dem künstlichen Alizarin gesagt? Die Sache hat einen guten Fortgang und ich glaube eine sehr große Zukunft."³³⁸⁾

Etwas idealistischer klang dagegen das Urteil Liebig's, der von der Realisierung der Alizarinsynthese wohl kaum überrascht gewesen sein dürfte, hatte er doch in seinen vielgelesenen "Chemischen Briefen" schon 1851 prognostiziert, daß die künstliche Darstellung des Alizarins wohl nur eine Frage der Zeit sei:

"Wir ... glauben, daß morgen oder übermorgen jemand ein Verfahren entdeckt, ... aus Steinkohlentheer den herrlichen Farbstoff des Krapps oder das wohlthätige Chinin, oder das Morphin zu machen."³³⁹⁾

Im Gegensatz zu Baeyer zeigte sich Liebig vor allem von dem erneuten Beweis beeindruckt, daß es die Fortschritte der organischen Chemie zunehmend ermöglichen, Naturstoffe auch im Laboratorium herzustellen. In diesem Sinne schrieb er an Kolbe:

"Ihre Entwicklung der wahren Natur und Constitution der Harnsäure wird sicherlich zu ihrer Darstellung führen und ein neuer Triumph der heutigen organischen Chemie sein. Einen ähnlichen tiefen Eindruck hat die Alizarin-Arbeit von Graebe u. Liebermann auf mich gemacht. Alle Forschungen die sich auf Verbindungen erstrecken welche in der Natur vorkommen haben für mich ein ganz besonderes Interesse."³⁴⁰⁾

Die Nachricht von der geglückten Synthese des Alizarins wurde von der Fachwelt also mit Stolz und, wie es scheint, neidloser Anerkennung registriert. Eine derartige Reaktion ist verständlich, denn Errungenschaften wie die Alizarinsynthese waren dazu angetan, zu einer öffentlichen Aufwertung der immer noch um Anerkennung kämpfenden Chemie beizutragen. Vor diesem Hintergrund dürfte es wohl zu interpretieren sein, daß eine aus namhaften Hochschul- und Industriechemikern bestehende Kommission 1873, während der Wiener Weltausstellung, die Gelegenheit nutzte, nochmals in aller Öffentlichkeit an die beiden "Entdecker der Alizarinsynthese" zu erinnern: Graebe und Liebermann wurden in Anerkennung ihrer Verdienste um eine Synthese, auf der mittlerweile ein wichtiger Zweig der deutschen chemischen Industrie basierte, mit einem "Ehrendiplom" ausgezeichnet³⁴¹⁾. Graebe nahm die Urkunde nicht persönlich in Empfang und kommentierte die bevorstehende Preisverleihung mit Worten, die ahnen lassen, daß er sich des "Publicity-Wertes" einer derartigen Auszeichnung wohl bewußt war, auch wenn diese bekanntermaßen allzu oft nur aufgrund entsprechender Protektion vergeben wurde³⁴²⁾:

"Sie ersehen aus diesen wenigen Zeilen, daß ich nicht mehr nach Wien kommen kann. Die Ausstellung [d.h. die Weltausstellung] hatte mich einige Zeit wegen der Kunstschätze gereizt; aber die letzten heißen Tage in Königsberg haben mir den Plan, einige Zeit in einer heißen staubigen Stadt zu verleben, verleidet. Ich werde den Beschluß des Präsidenten mit Ruhe abwarten. Erhalten wir die Prämie, so wird dies nur als gerecht & billig erscheinen; erhalten wir sie nicht, so werden wir uns wohl Beide zu trösten wissen. Für die Mittheilung, die Sie mir geschickt haben, bin ich Ihnen dankbar, da es wohl für Jeden, und mag er eine Sache noch so objectiv betrachten, immer erfreulich ist zu hören, daß er Berücksichtigung & Anerkennung findet, selbst dann, wenn er nicht sich besondere Mühe giebt, dieselbe durch Schritte, die wissenschaftlichem Arbeiten fern liegen, zu erringen. Ich glaube, wir können trotz manchem Unangenehmen schließlich doch zufrieden mit dem sein, was wir erreicht haben und auf die Resultate unseres gemeinschaftlichen Arbeitens mit Befriedigung zurückschauen."³⁴³⁾

Im Ubrigen muß betont werden, daß Graebe und Liebermanns Namen nicht erst im Jahre der Wiener Weltausstellung einem größeren Publikum bekannt wurden. Die Presse hatte nämlich schon im April 1869, also wenige Wochen, nachdem die beiden in Berlin vor der Chemischen Gesellschaft über ihre Alizarinsynthese referiert hatten, entsprechende Zeitungsmeldungen veröffentlicht. Darin wurde vor allem auf die zu erwartende wirtschaftliche Bedeutung der Synthese hingewiesen. Die Berichte, die die vielgelesene "Leipziger Illustrierte Zeitung" bzw. die beliebte Familienzeitschrift "Die Gartenlaube" in den damals gängigen, eigens den Neuerungen von Wissenschaft und Technik gewidmeten Kolumnen brachte, sollen hier im Wortlaut wiedergegeben werden:

Der Steinkohlentheer, die schwarze Mutter der farbenprächtigsten Kinder, hat sich noch nicht erschöpft. Nachdem der Reihe nach das Anilin, das Naphthalin, das Theerölst ihren Beitrag zu der bunten Scala geliefert, ist noch ein anderer fester, dem Naphthalin verwandter Kohlenwasserstoff des Theers, das Parannaphthalin oder Anthracen, tributpflichtig geworden. In der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin haben kürzlich die Herren Graebe und Liebermann die interessante Mittheilung gemacht, daß es ihnen gelungen sei, daraus den Farbstoff des Krappes, das Alizarin, künstlich darzustellen. Proben dieses Kunstproductes im Krystallzustande, sowie damit bebräute Zeugnisse wurden vorgelegt. Bei allen Fortschritten in der Industrie der Theerfarben konnte man die Meinung hegen, daß wenigstens die beiden edelsten Pflanzenfarbstoffe, Indigo und Krapprotz, dennoch immer in Amt und Würden bleiben dürften. Jetzt scheint die eine dieser Größen schon entthront, und so könnte es künftig möglicherweise dahin kommen, daß wir dem Orient, statt Krapp von dort zu beziehen, künstliches Alizarin zuführen. Zählen doch schon gegenwärtig selbst China und Japan unter den besten Abnehmern europäischer Theerfarben. —

Aus: Die Gartenlaube 17 (1869), No. 12, S. 191.

Künstliches Alizarin. — Die künstliche Darstellung dieses werthvollsten Farbstoffes der Krappwurzel ist den beiden Chemikern Graebe und Liebermann gelungen. Als Material dazu benutzten dieselben einen dem Naphthalin ähnlichen, festen Kohlenwasserstoff aus Steinkohlentheer, das sogenannte Anthracen. Ihr Verfahren ist in Preußen patentirt worden, und wenn sich dasselbe als praktisch ausfuhrbar erweist, so ist diese Erfindung von außerordentlicher Wichtigkeit und würde die gegenwärtige Krappindustrie vollständig umgestalten.

Aus: Illustrierte Zeitung Leipzig 52 (1869), No. 1345 vom 10.4.1869, S. 274.

Angesichts dieser und ähnlicher Pressemeldungen scheint die folgende Darstellung Graebes sehr glaubhaft, der seinen Eltern schrieb:

"Unsere Alizarinarbeit hat große Sensation gemacht, dies ist auch ein großer Vortheil, im Falle die technische Ausbeutung sich nicht verwirklichen sollte."³⁴⁴⁾ ... "Die ganze Geschichte hat großen Lärm gemacht ^[1] Überall ^[1] selbst von jungen Mädchen bekomme ich gratulirt. Hoffentlich ist das Ende besser als "Viel Lärm um Nichts", obwohl der Lärm ^{an} sich auch gut ist, der Namen wird bekannt & das ist immer von Vortheil."³⁴⁵⁾

Wie sehr die Alizarinsynthese gerade auch in der Öffentlichkeit beachtet wurde, ergibt sich am deutlichsten vielleicht aus der Tatsache, daß eine junge Künstlerin namens Anna Lea (1844-1930) diese wissenschaftliche Leistung im Jahre 1869 mit einem Ölgemälde verherrlichte (Abb. 1 u. 38), auf dem sie neben den beiden Entdeckern auch Hofmann, den damaligen Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft darstellte. Festgehalten ist der Moment, in dem Graebe und Liebermann ihren Fachkollegen Proben des synthetischen Alizarins sowie damit gefärbte Baumwollstreifen vorlegten, um so zu beweisen, daß der von ihnen hergestellte künstliche Farbstoff mit dem Naturprodukt vollkommen identisch ist.

Zusammenfassend gilt es also festzuhalten, daß Graebe durch die Alizarinsynthese schon in jungen Jahren - er war im Februar 1869 gerade achtundzwanzig Jahre alt geworden - schlagartig sehr bekannt geworden war, und zwar sowohl in Fachkreisen als auch in der Öffentlichkeit. Diesen früh erworbenen Ruhm psychisch zu verkraften, sich von der allgemein an ihn gerichteten hohen Erwartungshaltung fortan nicht unter Druck setzen zu lassen, fiel Graebe in den nächsten Jahren allerdings sehr schwer. Es muß bei der Schilderung seines weiteren beruflichen Werdeganges also unbedingt im Auge behalten werden, daß Graebe sich zunehmend dazu gezwungen sah, dem ihm vorausseilenden Ruf, der "Entdecker der Alizarinsynthese" zu sein, auch fürderhin gerecht zu werden, eine Stress-Situation, der er sich spätestens im Jahre 1875 nicht mehr gewachsen zeigte³⁴⁶⁾.

Bevor wir darin fortfahren, Graebes wissenschaftliches Oeuvre zu diskutieren, muß aber noch eine wichtige Frage gestellt werden: Die Frage nämlich, ob es auch aus heutiger Sicht gerechtfertigt ist, die Entdeckung der Alizarinsynthese als wissenschaftshistorisch herausragendes Ereignis zu feiern. Die Antwort darauf fällt nicht schwer, denn der Alizarinsynthese muß auch vom Standpunkt der modernen Chemiegeschichtsschreibung eine ganz zentrale Bedeutung zugemessen werden:

- 1) Mit der Alizarinsynthese war es zum erstenmal gelungen, einen in der Natur vorkommenden und neben Indigo bzw. Waid wohl am häufigsten benutzten pflanzlichen Textilfarbstoff synthetisch herzustellen.
- 2) Mit der Alizarinsynthese war erstmals eine Farbstoffsynthese geglückt, die – anders als noch beim Mauvein (1856) oder beim Fuchsin (1859) – keine Zufallsentdeckung mehr war. Zwar spielte der Zufall auch hier insofern eine gewisse Rolle, als Graebe und Liebermann mit ihrem Syntheseweg tatsächlich das 1,2- und nicht eines der anderen isomeren Dihydroxyanthrachinone erhielten. Dennoch bleibt ihnen unbenommen, daß sie aufgrund vorausgegangener Analysen wesentliche Informationen über den Aufbau des Alizarinmoleküls besaßen, bevor sie sich an einen Syntheserversuch wagten: sie kannten dessen Summenformel, wußten, daß es sich hierbei um ein Derivat des Anthracens handelte und konnten, gestützt auf Analogiebetrachtungen, ferner mit einiger Berechtigung davon ausgehen, daß das Alizarin ein zweifach hydroxiliertes Anthrachinon sei³⁴⁷⁾. Während man zum Mauvein oder zum Fuchsin noch gelangt war, ohne auch nur die leiseste Vorstellung von der Konstitution dieser Farbstoffe zu haben, ermöglichten die oben genannten Faktenkenntnisse im Falle des Alizarins erstmals in der Geschichte der Farbstoffsynthesen die Ausarbeitung einer gezielten Synthesestrategie, die sich im wesentlichen auf drei Problemkreise konzentrierte: Es mußte ein Weg gefunden werden, um das Edukt Anthracen leicht, billig und möglichst quantitativ zu Anthrachinon zu oxidieren, ferner galt es die Überführung des Anthrachinons in ein substituiertes Anthrachinonderivat zu bewerkstelligen, welches letzteres dann zwecks indirekter Einführung zweier Hydroxylgruppen einer Alkalischmelze unterworfen werden sollte.
- 3) Die industrielle Ausbeutung der Alizarinsynthese, die nach 1869 gleichzeitig in England und Deutschland begann, löste in den frühen siebziger Jahren die Epoche der meist nur wenig lichtechten Anilinfarben ab und leitete die Blütezeit der Anthrachinonfarbstoffe und damit einer Farbstoffgruppe ein, die bis zur Jahrhundertwende den Markt beherrschte³⁴⁸⁾. Ihr vielseitiges Anwendungsfeld als Beizen-, Dispersions-, Säure-, Reaktiv- und Küpenfarbstoffe sowie ihr breites Spektrum verschiedenster Farbnuancen sicherte ihnen mannigfache Einsatzmöglichkeiten. Die Qualitäten der neuen Alizarinfarben zerstörten nun endgültig die anfänglichen, durchaus berechtigten Vorbehalte gegenüber den Teerfarben. Mit der Produktion von Anthrachinonfarbstoffen wurde die deutsche chemische Industrie groß und erkämpfte sich, begünstigt durch die politisch-ökonomischen Gegebenheiten nach der Reichsgründung, in der Zeit zwischen 1871 und dem Beginn des Ersten Weltkrieges

die Führungsposition auf dem Weltmarkt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang nicht nur die enorme Entwicklung der Farbstoffbranche selbst, sondern gleichermaßen der nachhaltige Einfluß, der von der Alizarinproduktion auf die anorganisch-chemische Industrie ausging, die in verstärktem Maße Schwefelsäure, Natriumhydroxid, Kaliumchlorat, Halogenierungsmittel usw. zu liefern hatte.

- 4) Mit der Alizarinsynthese gelangte in Deutschland eine zunehmend enger werdende Verzahnung zwischen chemischer Industrie- und Hochschulforschung zum Durchbruch. Verglichen mit der Zusammenarbeit, die Graebe bereits im Sommersemester 1865 mit den Hoechster Farbwerken praktiziert hatte³⁴⁹⁾, nahm diese Kooperation fortan eine qualitativ und quantitativ neue Dimension an: Graebe und Liebermann waren die ersten deutschen Hochschulchemiker, deren **vertragliche** Bindung an eine der aufstrebenden jungen Teerfarbenfabriken nachweisbar ist. Schon der §3 des am 29.5.1869 abgeschlossenen Alizarinvertrages zwischen Graebe, Liebermann und der BASF hatte die beiden jungen Chemiker dazu verpflichtet, "die Bad. Anilin & Soda Fabrik mit Rath zu unterstützen und jede Auskunft, so weit es in ihrem Erachten steht, zu ertheilen", ein Passus, der in ähnlicher Formulierung auch dann noch bestehen blieb, als der Alizarinvertrag am 26.10.1876 aufgehoben wurde. Die von ihnen erstmals auf Dauer eingegangene Allianz mit der chemischen Industrie machte in Deutschland seit 1869 Schule unter den Hochschulchemikern, die diese Arbeitsweise ihrerseits auf einen großen Teil der nachfolgenden Studentengeneration "weitervererbten".

10. Graebes Habilitation in Leipzig (Wintersemester 1868/69)

Schon ein gutes Jahr, bevor die Synthese des Alizarins geglückt war, hatte Graebe in seinen Briefen an die Eltern mehrere Male davon gesprochen, habilitieren zu wollen, um sich, wenn irgend möglich, der Hochschullaufbahn zuwenden zu können:

"Mit meinen Plänen und Entschlüssen bin ich soweit gediehen, daß ich entscheiden bei der Dozentenlaufbahn festhalten werde. Sie hat ihre große[n] Schatten-seiten, besonders darin, daß sie mir eine vollkommen selbstständige [sic!] Stellung erst in längerer Zeit verspricht. Aber ich glaube besser für dieselbe zu passen, mehr in derselben leisten zu können als wie als Fabrikant."⁴⁾

Und an anderer Stelle:

"Meiner inneren Ueberzeugung nach werde ich auf theoretischem Gebiete mehr leisten können wie auf ²⁾praktischem und daher werde ich an der theoretischen Laufbahn festhalten."

In dem Wunsch nach einer Hochschulkarriere fühlte sich Graebe nicht nur durch die Erfahrung bestärkt, daß die Chemie-Vorlesung, die er an der Berliner Gewerbeakademie halten durfte, bei seinen Zuhörern große Resonanz fand³⁾. Entscheidend dürfte wohl ebenso gewesen sein, daß er sich seit 1866 in der Tat mit einer ganzen Reihe von Arbeiten hervorgetan hatte, die auch vor den Augen Baeyers oder Kekulé bestehen konnten⁴⁾. Graebe war ehrgeizig und karrierebewußt genug, um zu wissen, daß gerade eine Habilitation bei Kekulé ihn bei allen Anhängern der neuen Strukturchemie enorm aufzuwerten versprach und bemühte sich folglich zunächst darum, diesen für seinen Plan zu gewinnen:

"Kolbe hat den Ruf nach Bonn abgelehnt und so wird vermuthlich Kekulé an die rheinische Universität kommen. Ich vermute, daß dies Letzteren veranlassen wird noch in diesem Sommer Berlin zu besuchen, was mir sehr lieb wäre, da ich gerne mit ihm Rücksprache nehmen möchte, ob nicht Bonn für mich geeignet ist. Baeyer hat mir sehr gerathen mich an der genannten Universität niederzulassen und glaubt, daß Kekulé sicher meine Habilitation durchsetzen wird. Auch mir scheint Bonn sehr geeignet, da Kekulé ganz die Persönlichkeit ist, um zu bewirken, daß in der nächsten Zeit der Schwerpunkt der Chemie dahin zu liegen kommt."⁵⁾

Obwohl Graebe und Kekulé einander gut kannten und sich als Fachkollegen schätzten, ergaben sich unvorhergesehene Schwierigkeiten aus dem Umstand, daß Graebe kein Abitur hatte und deshalb nicht an allen Universitäten die zu einer Habilitation erforderlichen Voraussetzungen erfüllte⁶⁾. Um diese formale Hürde zu umschiffen, hatte sich Graebe bereits mit Hofmann in Berlin, Bunsen in Heidelberg, Lothar Meyer (1830-1895) in Breslau und auch mit seinem ehemaligen Marburger Lehrer Kolbe, der seit 1865 in Leipzig wirkte, in Verbindung gesetzt und versucht, die Habilitationsbedingungen an anderen Universitäten zu eruieren⁷⁾. Schließlich ermöglichte ihm Kolbe, der seinerzeit ebenfalls auf recht unbürokratische Weise zu seinem Marburger Lehrstuhl gekommen war - Kolbe hatte nie habilitiert noch war er jemals Extraordinarius gewesen - die Habilitation an der Universität Leipzig. Obwohl auch dort noch einige Formalitäten zu meistern waren, äußerte sich Graebe den Eltern gegenüber durchaus selbstbewußt und zuversichtlich:

"Übermorgen will ich nach Leipzig fahren, um mich als Privatdozent zu melden. Ich zweifle nicht, daß ich durchdringen werde, fehlen mir auch einzelne Bedingungen, so habe ich dagegen vor den meisten jungen Leuten, die sich habilitieren den Vortheil voraus ¹⁾ auf eine größere Zahl Arbeiten hinzuweisen. Auch hier ¹⁾ glaube ich ¹⁾ würde mir es jetzt nicht mehr fehlschlagen. Ich habe die letzte Zeit viel hin & her überlegt und bin zum Entschluß gekommen ¹⁾ die Ha-

bilitation nicht mehr hinauszuschieben und Leipzig als den für mich geeigneten Ort zu wählen. Vor Allem bestimmt mich die Idee, daß ich nirgends so rasch Professor werden kann wie in Leipzig und dann auch der Umstand, daß ich Kolbe's Laboratorium in Bezug auf Gesundheit als das beste ansehe.⁸⁾

Mitten in den Versuchen steckend, das bereits im Februar 1868 erfolgreich zum Anthracen reduzierte Alizarin nun auch synthetisch zu erhalten, reichte Graebe im Sommer 1868 seine Habilitationsschrift in Leipzig ein. Er hatte es sich dabei relativ leicht gemacht, denn er funktionierte einfach seine schon abgeschlossenen Untersuchungen über die Konstitution des Naphthalins⁹⁾ zum Habilitationsthema um (Abb. 50), so daß er sich trotz Habilitation weiterhin ganz auf die laufenden Alizarin-Arbeiten konzentrieren konnte:

"Meine Arbeit ist schon nach Leipzig abgegangen und harrt daselbst auf das Urtheil der Facultät. Ich habe sie sehr rasch vollenden können, da sie fast ganz vorgearbeitet in meinem Schreibpult lag. Es war mir dies doppelt angenehm, da ich gerade in der letzten Zeit viel im Laboratorium zu thun hatte."¹⁰⁾

Begutachtet wurde seine Habilitationsschrift von den Professoren Hermann Kolbe und Otto Linné Erdmann (1804-1869). In ihren Stellungnahmen äußerten sich die beiden Leipziger Chemiker im wesentlichen positiv zu der vorgelegten Untersuchung, obwohl die dort von Graebe vertretenen theoretischen Ansichten in keiner Weise denen der Gutachter entsprachen. So hieß es etwa in Kolbes Beurteilung:

"Dr. Graebe behandelt in seiner Dissertationsschrift das Naphtalin, und weist durch eine Reihe schöner Versuche nach, daß jener Kohlenwasserstoff mit dem Benzol auch darin übereinstimmt, daß derselbe der Chinongruppe analoge Verbindungen liefert, welche er passend als Naphthachinone bezeichnet. Dr. Graebe hat diese Naphtachinone vielseitig und gründlich untersucht, und schließlich die gewonnenen Resultate benutzt, um damit die Frage nach der chemischen Constitution des Naphtalins zu beantworten. Wenn ich auch seine Auffassung nicht theile, so erscheint darum die vorliegende Arbeit in meinen Augen nicht weniger werthvoll, da der Verfasser dem wissenschaftlichen Standpunkte, welchen er einmal einnimmt, vollkommen treu geblieben ist."¹¹⁾

Dieses grundsätzlich positive Votum ist erstaunlich und zeugt von einer an Kolbe ungewohnten Toleranz: Es wurde bereits ausgeführt, daß er zeitlebens ein entschiedener Gegner der Kekulé'schen Benzoltheorie blieb¹²⁾ und üblicherweise alle auf dieser Theorie basierenden Strukturformeln - gerade dieser bediente sich Graebe aber in seiner Habilitationsschrift! - schlicht als "Phantasiegebilde" verwarf, wobei er an scharf vorgetragener Kritik nicht zu sparen pflegte:

"Hüten wir uns zu glauben, wir könnten wissen, wie die Atome aneinander hängen oder aneinander gelagert sind. Alles, was wir über die Verbindungsweise der Elemente wissen, ist, daß jedes Element eine bestimmte höchste Sättigungscapazität hat, daß dieselbe beim Kohlenstoff gleich Vier ist, und daß diese Sätti-

Ueber
N a p h t a l i n.

Habilitationsschrift

Mit Genehmigung

der

philosophischen Facultät der Universität zu Leipzig
den 30. Januar 1869 Vormittags 11 Uhr
im Collegium Juridicum öffentlich zu vertheidigen

von

BIBL.
VNIVERS.
LIPS.

Dr. Carl Graebe.

Berlin

A. W. Schade's Buchdruckerei
(L. Schade.)

1869.

Org. Chem. 1660.

Abb. 50: Graebe habilitierte sich im Januar 1869 mit einer chemiehistorisch wichtigen Arbeit, in der er erstmals einen Beweis für die Konstitutionsformel des Naphthalins vorlegte.

gungscapazität befriedigt ist, nachdem vier einwerthige elementare Atome oder Atome zusammengesetzter Radicale damit in chemische Verbindung getreten sind."¹³⁾

Derartige verkündete Kolbe, der Überzeugte Anhänger einer modifizierten Radikaltheorie, noch im November 1868, also zur gleichen Zeit, als er das Gutachten über Graebes Habilitationsschrift verfaßte. Wenn Kolbe sich trotz seiner völlig anders gelagerten theoretischen Vorstellungen dennoch wohlwollend über Graebes Habilitationsschrift äußerte, so entsprach das aber durchaus seiner wirklichen Meinung und ist nicht nur als Bekundung persönlicher Sympathie gegenüber seinem ehemaligen Marburger Schüler zu verstehen: Ihm kam es nämlich zuallererst darauf an, daß ein Chemiker konsequent und logisch innerhalb des von ihm jeweils vertretenen Theoriengebäudes argumentierte und dachte, wobei zunächst einmal zweitrangig war, zu welcher Schule er sich bekannte. Diesem Kriterium hielt Graebes Naphthalin-Arbeit, die in sich schlüssig auf der Kekulé'schen Benzoltheorie aufbaute, nun in der Tat stand, und das wußte Kolbe anzuerkennen. Als Beleg dafür, daß Kolbe die Leistungen Graebes ehrlich schätzte, auch wenn dieser einer von ihm heftig befehdeten Theorie anhing, möge einer seiner an Jacob Volhard (1834-1910) gerichteten Briefe zitiert sein, in dem es heißt:

"Ich theile ganz Ihre Meinung, dass Kekulé, Baeyer, Graebe auch Liebermann, wie V. Meyer und Lossen schöne, sogar sehr schöne Arbeiten geliefert haben, wenngleich ich die Leistungen von Hlasiwetz und Fittig weniger hochstelle als Sie. Sogar Liebermanns wie Sie meinen "musterhafte" Arbeit über Coerulignon ist ganz nett, die Chemie würde aber keine Lücke haben, wenn dieselbe fehlte. Ich gebe Ihnen zu bedenken, dass Kekulé, Baeyer, Graebe auch Hlasiwetz und der eitle langweilige Fittig ihre Studien zu einer Zeit gemacht haben, wo noch das Blut der soliden Liebig'schen Schule in den Adern der Chemiker pulsierte, und ich behaupte dreist, alle diese würden viel mehr geleistet haben, wenn sie das geblieben wären, was sie ursprünglich gewesen sind, nämlich Chemiker, und wenn sie nicht Metaphysiker geworden wären, deren chemische Theorien so billig sind wie Brombeeren."¹⁴⁾

Obwohl auch Erdmanns theoretische Anschauungen eher denen Kolbes entsprachen und somit den von Graebe vertretenen völlig zuwider lagen, wurden dem Habilitanden von seiten des Zweitgutachters ebenfalls keine Steine in den Weg gelegt. In Erdmanns Gutachten hieß es :

"Die theoretischen Anschauungen des Verf. liegen den meinigen sehr fern. Der Verf. gehört - mit vielen jüngeren Chemikern - zu den "Hellgebornen heitern Joviskindern" welche die Lagerung der Atome, für welche die Augen der älteren Chemiker, trotz des Lichtes welches Kekulé und seine Anhänger darüber vergossen haben, fortdauernd blind sind, mit völliger Klarheit schauen, wie sie Kerne bilden und Ketten u.s.w. 10 S. die Formeln p. 26. 27. 30 der Abhandlung. In dessen gerade bei den geistreichsten jungen Forschern kommen solche Phantasien am häufigsten vor. Die Zeit wird den Verf. von denselben heilen und ich spreche die sichere Hoffnung aus, daß wir durch die Habilitation des Herrn Dr. Gräbe eine bedeutende junge Kraft gewinnen werden."¹⁵⁾

Dem Erdmannschen Gutachten ist zugleich zu entnehmen, daß Graebe die "Pluspunkte", die er seiner Meinung nach gegenüber anderen Kandidaten zu bieten hatte - man denke an den selbstbewußten Brief an die Eltern¹⁶⁾ - durchaus realistisch eingeschätzt hatte. Seine bereits erbrachten und allgemein anerkannten fachlichen Leistungen fielen bei der Beurteilung seiner Habilitationsschrift tatsächlich ins Gewicht. Das macht die folgende Passage aus Erdmanns Gutachten sehr deutlich:

"Herr Dr. Gräbe hat sich durch seine chemischen Arbeiten bereits einen guten Namen in der chemischen Welt erworben und die von ihm in der eingereichten Habilitationsschrift niedergelegten Untersuchungen schließen sich seinen früher veröffentlichten würdig an."¹⁷⁾

Auf ausdrücklichen Wunsch Erdmanns hatte er nur noch eine Kleinigkeit an seiner Habilitationsschrift zu ändern, die darin bestand, eine historische Einleitung nachzureichen, worüber er sich seinen Eltern gegenüber ziemlich despektierlich äußerte:

"Neben dem vielen Hin- & Herdenken u.s.w. werde ich jetzt noch eine Vorrede zu meiner Leipziger Habilitationsschrift schreiben. Es ist dies der Wunsch der dortigen Universität, die übrigens auch recht voll von Zopf steckt."¹⁸⁾

Am 2.12.1868, wenige Tage bevor in Preußen, England und Frankreich die Patentierung der Graebe-Liebermannschen Alizarinsynthese nach dem Bromverfahren beantragt wurde, stand er dann den Professoren der Leipziger philosophischen Fakultät im Rahmen eines Kolloquiums zu Fragen der allgemeinen Chemie und Physik Rede und Antwort¹⁹⁾. Den Prüfungsprotokollen ist zu entnehmen, daß er dabei eine ebenso gute Figur machte wie bei der Probevorlesung, die er am 18.1.1869 - eine Woche, nachdem er zusammen mit Liebermann vor die Deutsche Chemische Gesellschaft getreten war, um die Nachricht von der erfolgreich verlaufenen Synthese des Alizarins mitzuteilen - über das ihm vorgegebene Thema "Die neueren chemischen Theorien" zu halten hatte²⁰⁾. Am 30.1.1869 bestand er dann auch die Disputation über die in seiner Habilitationsschrift dargelegten Thesen und erhielt damit schließlich die *Venia legendi*. Von nun an durfte er sich Privatdozent der Universität Leipzig nennen. Stolz schrieb er den Eltern:

"In Leipzig, wo ich inzwischen war, ist Alles gut abgelaufen. Donnerstag hielt ich meine Probevorlesung vor einem ziemlich zahlreichen Publikum. Das Thema, welches mir gestellt wurde, war für mich sehr leicht. Ich hatte über die neuesten Ansichten in der Chemie zu sprechen, hatte also nicht nöthig vorher Studien zu machen, sondern konnte mich begnügen den Gegenstand durchzudenken. Es war dies auch gut, da ich durch ein Versehen des Decans die Mittheilung des Themas statt drei Tage vor der Vorlesung nur einen Tag vor derselben erhalten hatte. Mit der Vorlesung selbst ging es gut, nur wurde es mir sehr heiß dabei, da ein unmittelbar in meiner Nähe befindlicher eiserner Ofen mich gründlich mit Hitze bedachte. Samstag hatte ich eine feierliche Disputation zu bestehen. Die daran teilnehmenden Professoren (, Kolbe & Erdmann (beide Chemiker) & den

Decan holte ich zu derselben in einem Wagen nebst Lohndiener ab. Es hatten sich viel Studenten eingefunden. An die Zuhörer wurden Exemplare meiner Habilitationsschrift vertheilt. Die Disputation, während welcher ich hoch oben auf dem Katheder Platz genommen hatte, verlief ganz gemüthlich. Da ich in Bezug auf die Gegenstände, welche besprochen wurden, das Gefühl hatte, mehr zu wissen als die Professoren, so antwortete ich mit großer Ruhe auf die Angriffe, die selbstverständlich ganz sachlich & auch sehr lebenswürdig vorgebracht wurden. Prof. Erdmann schloß die ganze Ceremonie mit einer sehr entgegenkommenden Rede, in welcher er mir gratulierte als Dozent der Universität College von ihm geworden zu sein & auch der Universität gratulierte eine so junge & bewährte Kraft zu ihren Lehrern zählen zu können."²¹⁾

Graebe nahm seine Dozententätigkeit in Leipzig aber erst im Herbst des Jahres 1869 auf, da er das Sommersemester noch nutzen wollte, um in Berlin zusammen mit Liebermann Details des Sulfonsäureverfahrens auszuarbeiten. Außerdem war bereits im April '69 abzusehen, daß der Plan, die Alizarinsynthese großtechnisch auszubeuten, Graebe in jedem Falle immer wieder zu Reisen bzw. zu längeren Aufenthalten in der Fabrik zwingen würde, so daß er um vorläufige Dispensierung von seinen Lehrverpflichtungen nachsuchte²²⁾. Während des Sommersemesters war er eifrig darauf bedacht, alles zu tun, um seine projektierte Hochschullaufbahn nach besten Kräften zu befördern. Es brauchte ihm nur gerüchteweise zu Ohren gekommen sein, daß irgendwo eine Professur neu geschaffen worden sei oder demnächst vakant werde, um in ihm die Hoffnung zu nähren, möglicherweise direkt von der Position eines Privatdozenten in die eines außerordentlichen Professors aufsteigen zu können²³⁾. Er war ehrgeizig genug, um sich nicht davor zu scheuen, seiner Karriere auch selber ein wenig nachzuhelfen: So sprach er Kekulé beispielsweise direkt darauf an, ob dieser nicht erreichen könne, ihn - gerne auch als unbezahlten Extraordinarius - nach Bonn berufen zu lassen. Kekulé versuchte daraufhin auch wirklich, sein Möglichstes zu tun, zumal ihm sein ehemaliger Schüler und guter Freund Carl Glaser, der im Herbst 1869 bei der BASF eingetreten war und Graebe in Mannheim noch persönlich hatte kennenlernen können, nur das Beste über Graebe zu berichten wußte:

"Es lag nahe mit Gräbe darüber zu sprechen, mich in Bonn zu ersetzen. Ich habe ihm meine Stellung und mein Verhältniß zu Ihnen in hellen Farben geschildert; Gräbe gefiel auch der Vorschlag, gegen andere hat er sich ausgesprochen, daß er auf den Gehalt gerne verzichten würde, wenn man ihn als extraordinarius berufen würde. Halten Sie es mir, den Sie selbst verwöhnt haben zu Gute, lieber Herr Professor, wenn ich mir erlaube Ihnen den Rath zu geben Gräbe mit allen Mitteln zu gewinnen. Ueber seine Leistungsfähigkeit als Chemiker und Laboratoriumslehrer bestehen ja keine Zweifel, ich möchte aber betonen, daß Gräbe ein äußerst feiner und lebenswürdiger Charakter ist, der nicht nur als werthvolle Stütze in Berufsangelegenheiten Ihnen nützen wird,²⁴⁾ sondern dessen Umgang überhaupt Annehmlichkeiten für Sie haben würde"

Noch bevor Kekulé ihm mitteilen konnte, daß er zunächst nur eine Assistentenstelle bieten könne und daß auf ein Extraordinariat in Bonn vorerst nicht zu hoffen sei²⁵⁾, hatte sich Graebe dazu entschlossen, zum Wintersemester 1869/70 als Privatdozent nach Leipzig zu gehen. Ausgelöst wurde dieser Schritt durch die Nachricht vom Überraschenden Tode Erdmanns, der am 9.10.1869 gestorben war. Graebe reagierte schnell: Schon am 16. Oktober hatte er sich eine Wohnung in Leipzig gemietet und seinen Briefen an die Eltern ist ganz unverhohlen zu entnehmen, daß er auf Erdmanns Nachfolge spekulierte:

"Sowie ich die hiesigen Verhältnisse etwas besser kennen gelernt, werde ich Schritte thun, um die Leitung des Erdmannschen Laboratorium[s] zu erhalten."²⁶⁾ ... "Ist bis Ende des Semesters Niemand berufen, so werde ich mich um die Direction des Laboratoriums für nächsten Sommer bewerben."²⁷⁾

Baeyer hatte Graebes endgültigen Abschied vom Laboratorium der Berliner Gewerbeakademie indes mit einem lachenden und einem weinenden Auge zur Kenntnis genommen, wobei eine diesbezügliche, an Kekulé adressierte Bemerkung erkennen läßt, daß Baeyer seinen Überaus erfolgreichen Schüler zum Schluß in gewisser Weise als Konkurrenten empfunden haben muß. Dieses Gefühl war insofern berechtigt, als Graebe von beiden zweifellos der erste war, der über umfangreiche, in mancher Hinsicht sicherlich sehr vorteilhafte Kontakte zur chemischen Industrie verfügte, während derartige Beziehungen Baeyers erst ab 1874 nachweisbar sind²⁸⁾:

"Gräbe ist gestern nach Leipzig gegangen. Ich habe mich sehr in seinem Interesse darüber gefreut und besonders, daß die Umstände sich so günstig für ihn gestaltet haben. So leid es mir übrigens thut einen Freund aus dem Laboratorium verloren zu haben, so ist es andererseits doch gut für mich, weil Gräbe schon zu selbstständig war und mein Laboratorium zu klein ist um für zwei ein ausreichendes Feld darzubieten. Meine eigenen Arbeiten sind in der letzten Zeit durch ihn eher eingeschränkt als befördert worden, schon allein deshalb, weil ich durch seine Tüchtigkeit keinen Anlaß hatte mich mit den Praktikanten viel zu beschäftigen. Ich glaube Sie werden mir dies nachfühlen können, und das gemischte Gefühl verstehen, mit dem ich das Ausfliegen dieses flügge gewordenen Vogels begleite."²⁹⁾

Graebe fühlte sich in Leipzig sofort recht wohl: Das neue, erst 1868 eingeweihte chemische Institut Kolbes, das so groß war wie die beiden in Bonn und Berlin errichteten Universitätslaboratorien zusammen, bot ihm in jeder Hinsicht optimale Arbeitsbedingungen³⁰⁾. Entgegen der Ansicht Liebig's, der meinte, daß der Leipziger Neubau viel zu groß wäre, zeigte sich, daß die 132 Arbeitsplätze dort bald voll besetzt waren. Graebe freute sich über die große Zahl von Chemie-Studenten, die in seine Vorlesungen kamen; er genoß es, sofort anregende, sympathische Kollegen zu haben, mit denen er gesellschaftlich verkehren konnte:

"An Chemikern wimmelt es hier, Kolbe hat 129 Praktikanten & sich für diesen Winter die Leitung des Erdmann'schen Laboratoriums übertragen lassen. Die Meisten arbeiten nur halbtätig, nur 36 haben den ganzen Tag belegt. In meiner organischen Chemie habe ich ungefähr 40 Zuhörer, in dem Publikum über Geschichte der chemischen Theorien etwas weniger ... Der Kreis von Docenten, denen ich mich angeschlossen, gefällt mir recht gut. Nachdem ich mehr Einblick in die hiesigen Verhältnisse erlangt, bedauere ich sehr, nicht wenigstens schon 1-2 Jahre hier zu sein."³¹⁾

In diesem Zitat wird Graebes Vorlesungstätigkeit angesprochen, der er sich mit großem Enthusiasmus widmete. Morgens von 8-9 Uhr las er zweimal wöchentlich über organische Chemie, wobei er die frühe Stunde bewußt gewählt hatte, um tagsüber ungestört im Laboratorium arbeiten zu können. Außerdem bot er einmal in der Woche eine einstündige chemiehistorische Vorlesung an, deren Vorbereitung ihn, wie aus mehreren Briefen herauszuhören ist, einigen Zeitaufwand kostete³²⁾. Beide Lehrveranstaltungen nutzte er als Forum, um die Ideen der Strukturchemie im Sinne Kekulés zu propagieren, so daß sich zumindest jene Studenten, die sowohl seine als auch Kolbes Vorlesungen hörten, der Herausforderung stellen konnten, den gleichen Sachverhalt vom Standpunkt zweier sehr verschiedener theoretischer Ansätze betrachten zu lernen. Auf diese Situation bezog sich der Biograph des Chemikers Ernst von Meyer (1847-1916), als er über dessen Leipziger Studienzeit schrieb:

"Auch ein Kolleg über organische Chemie hörte er d.h. E.v. Meyer noch einmal, diesmal aber nicht bei Kolbe, sondern bei dem jungen Dozenten Carl Graebe, der ganz auf dem von Kolbe so heftig bekämpften Standpunkte Kekulés stand. Dieser Unterricht in zwei Schulen war in vieler Hinsicht gewiß sehr lehrreich; ..."³³⁾

Wie wichtig die Lehre für Graebe schon damals war, bezeugen die vielen Briefe, in denen er über seine didaktischen Bemühungen und Erfahrungen berichtete, wobei er nicht ohne Stolz auf eine stattliche Zahl von regelmäßig erscheinenden Zuhörern hinwies und betonte, daß er - entgegen damaligen Gepflogenheiten - keineswegs von einem vorformulierten Manuskript ablas (daher der Name "Vorlesung"!); sondern sich darum bemühte, frei zu sprechen (Abb. 70):

"Mit meinen Vorlesungen hat es seinen guten Fortgang. In der organischen Chemie, welche ich 2 Std. wöchentlich lese, haben 31 unterschrieben & sind auch meist Alle da. Dieselbe macht mir gar keine Arbeit, ich trage vor was ich weiß, mehr brauchen die Zuhörer auch nicht zu wissen. Ich habe von Einigen gehört, daß es sie erstaunt hat, daß ich als junger Docent ganz frei spreche; ich nehme mir höchstens einen Zettel mit 10-20 Stichworten od. einigen Zahlen mit. Ich halte diese Methode aber für die richtige & in meiner geschichtlichen Vorlesung, in der es mir anfangs etwas schwer fiel nichts zu Überspringen, fällt es mir jetzt auch ganz leicht. Im Laboratorium arbeitet es sich ganz angenehm & mit Kolbe stehe ich aufrecht freundschaftlichem Fuß. In einen näheren Verkehr werde ich nicht mit ihm kommen, es entspricht dies zu wenig seiner Natur."³⁴⁾

Graebes Aufenthalt in Leipzig währte nur für die Dauer eines Semesters. Eine in sich abgerundete Experimentaluntersuchung kam in dieser kurzen Zeit nicht zustande, zumal Graebe im Dezember 1869 wegen der bereits erwähnten London-Reise, die er in Sachen des englischen Alizarinpatentes unternehmen mußte³⁵⁾, kaum Zeit für eigene Forschungsarbeiten fand.

11. Professur in Königsberg (Sommer 1870 – Winter 1875)

Anfang März 1870 trat das preußische Kultusministerium mit der Anfrage an Graebe heran, ob er bereit sei, nach Königsberg zu gehen, um dort das Ordinariat für Chemie zu übernehmen, das nach dem Tode Gustav Werthers (1815-1869) frei geworden war. Das Angebot einer ordentlichen Professur kam für den Privatdozenten Graebe, der in Leipzig ja noch nicht einmal zum Extraordinarius avanciert war, ziemlich Überraschend:

"Liebe Eltern. Gestern erhielt ich einen Brief, dessen Inhalt Euch ebenso unerwartet kommen wird, wie er mir Überraschend war. Geheimrath Olshausen bot mir die ordentl. Professur in Königsberg an. Im ersten Augenblick schreckte ich zurück vor der isolirten Lage dieser Universität; bei näherer Überlegung aber entschloß ich mich rasch einen zusagenden Brief nach Berlin zu senden. Hier habe ich augenblicklich keine großen Aussichten durchzudringen; in Königsberg gelange ich mit einem Schritt in die Reihe der Professoren & ich werde es schon am nöthigen Fleiß nicht fehlen lassen, um bald weiter vorzurücken. Die Stelle ist mit R 1000 Gehalt & freier Wohnung, die groß & schön sein soll, angeboten; außerdem hatte der verstorbene Professor Werther noch 600-700 R Collegengeld jährlich & auf diese werde ich auch rechnen können. Wenn auch Euch Königsberg nicht gerade sehr erwünscht sein wird, so werdet Ihr wohl mit mir darin übereinstimmen, daß ich die Stelle meiner Carriere wegen annehmen muß."¹⁾

Graebe hatte nicht von vornherein an erster Stelle auf der Berufsungsliste gestanden: Vor ihm waren Adolf Baeyer, Lothar Meyer und Rudolph Fittig im Gespräch gewesen²⁾ und erst als die Verhandlungen mit diesen Chemikern scheiterten, ging man auf Graebe zu. Er zählte im Ministerium aber durchaus nicht zur "zweiten Garnitur", auf die man nolens volens zurückgriff, nur weil sich alle Bemühungen um geeignetere Bewerber zerschlagen hatten. Ganz im Gegenteil. Interne Unterlagen des preußischen Unterrichtsministeriums zeigen nämlich, daß man Graebe aufgrund seiner Erfolge bei der Alizarinsynthese für einen äußerst qualifizierten Kandidaten hielt (Abb. 51). In den einschlägigen Akten findet sich z.B. der folgende Vermerk:

"Die Vorschläge, welche die philosophische wie die medizinische Fakultät zur Wiederbesetzung dieser Stelle abgegeben, gehen weit auseinander und haben sich theils als unzureichend, theils als unausführbar erwiesen. Ich habe deshalb mein Augenmerk auf einen jungen Gelehrten richten müssen, welcher als ausge-

Königsberg und das Alizarin

von Prof. Dr. Lassar-Cohn

Wir haben in Königsberg zahlreiche chemische Laboratorien. Außer dem eigentlichen chemischen Laboratorium finden wir das medizinisch-chemische Laboratorium. Zumal diese Institute nicht weit von einander liegen, nehmen sie auf einander namentlich hinsichtlich ihrer Bibliothek Rücksicht und vermeiden die gleichen Zeitschriften zu halten, wodurch sie ihre Bücherschätze ohne Aufwendung größerer Mittel auf das glücklichste ergänzen. Weiter haben wir das pharmazeutisch-chemische Laboratorium, die Laboratorien in den Kliniken, mehrere chemische Laboratorien in der landwirtschaftlichen Hochschule, die hier zum Universitätsbezirk gehört. Aber auch die Behörden der Stadt sind nicht zurückgeblieben, und haben im städtischen Krankenhaus ein vorzügliches medizinisch-chemisches Laboratorium eingerichtet.

Unter den zahlreichen vortrefflichen Leistungen der hiesigen Universitätslaboratorien ist nun namentlich eine Arbeit, die nicht nur dauernd als eine für ihre Zeit ganz besondere wissenschaftliche Errungenschaft gelten wird, sondern auch für alle Zeiten des Interesses der Gebildeten sicher sein kann. Sie gehört zu jener Klasse der aus dem rein wissenschaftlich betriebenen Laboratorien hervorgegangenen Entdeckungen, die dazu beigetragen haben, daß in Deutschland, mehr als in allen sonstigen Staatengebilden der Welt, Geldmittel des Staates zur Ausstattung und dauernden Unterhaltung wunderbarer chemischer Laboratorien, man möchte fast sagen, als etwas ganz selbstverständliches, zur Verfügung gestellt werden. Kommt doch auch der Fiskus hierbei bestens auf seine Kosten — er ist ein Egoist, und tut nichts leicht um Gottes willen. — Denn die Vermehrung des Nationalreichtums durch jene großen Fabriken zur Leerfarbenherstellung, wie sie sich namentlich am Rhein angesiedelt haben, bildet für ihn die Gegenleistung in Form sehr hoher Steuerertragnisse.

Die für alle Zeit mit dem Ruhm des Königsberger chemischen Laboratoriums verknüpfte Arbeit, um welche es sich hier nun handelt, ist die Darstellung des künstlichen Alizarins oder Krapprots durch Gräbe in den Jahren 1868/69 mit Hilfe eines Nebenproduktes des Steinkohlenteers, welcher Anthracen genannt wird.

Abb. 51: Dieser Aufsatz, der den etwas irreführenden Titel "Königsberg und das Alizarin" trägt und durch eine geschickte Darstellung sowie durch Verschweigen bestimmter Sachverhalte fälschlicherweise den Anschein erweckt, als habe Graebe die Alizarinsynthese in Königsberg entdeckt, macht eines deutlich: Man war in Königsberg sehr stolz darauf, daß einmal ein so namhafter Chemiker wie Graebe an der Universität gelehrt hatte. In Festschriften wie der vorliegenden scheute man nicht davor zurück, der Geschichte des chemischen Unterrichtes an der Albertina noch nachträglich ein wenig Glanz zu verleihen, indem man dem Leser vorgaukelte, daß die erste, allgemein gefeierte Synthese eines Pflanzenfarbstoffes seinerzeit in Königsberg gelungen sei. Dieser Aufsatz macht aber noch etwas anderes deutlich: Schon die Zeitgenossen assoziierten mit dem Namen Graebes stets den "Erfinder der Alizarinsynthese" — nicht mehr, aber auch nicht weniger.

Aus: Lassar-Cohn (1910), S. 31.

zeichneter Chemiker bekannt ist und dessen Arbeiten bei den Fachgenossen in hohem Ansehen stehen. Es ist der Privatdocent Dr. Karl Graebe in Leipzig, aus Frankfurt a/M gebürtig und früher an der Leitung des chemischen Laboratoriums der hiesigen Gewerbe-Akademie wesentlich beteiligt. Ich halte ihn für den geeignetsten Mann, um dem Bedürfnis der Universität zu Königsberg 1/P vollständig zu genügen ..."³⁾

Über Vor- und Nachteile dieser Offerte war Graebe sich von Anfang an im klaren: Folgte er dem Ruf, so bedeutete das, die Karriereleiter unverhofft ein ganzes Stück nach oben zu fallen, da er die übliche Zwischenstufe einer außerordentlichen Professur überspringen und direkt zum Ordinarius aufsteigen konnte. Das wiederum war verknüpft mit finanzieller Selbständigkeit und der Gewißheit, eine allgemein geachtete Position von großem sozialen Prestige bekleiden zu können. Diesen "Pluspunkten" standen aber die folgenden Schattenseiten gegenüber: Königsberg lag am östlichen Zipfel der preußischen Monarchie recht isoliert, so daß die Angst, aufgrund der großen Entfernungen den Kontakt zu den Fachkollegen, vor allem aber zu den an Rhein und Main gelegenen Zentren der chemischen Industrie zu verlieren, nicht ganz unbegründet war. Nicht zufällig hatte Baeyer, der schon 1869 gefragt worden war, ob er nicht die Nachfolge Werthers antreten wolle, es vorgezogen, weiterhin an der Gewerbeakademie und damit in der Spree-Metropole Berlin zu bleiben. Baeyer rechtfertigte diese Entscheidung mit Worten, die genau die eben erwähnten Nachteile der Königsberger Professur ansprachen:

"Daß ich nicht nach Königsberg gegangen bin, haben Sie jedenfalls schon gehört und gewiß auch gebilligt. Man bleibt zu leicht in einem solchen abgelegenen Winkel sitzen, leistet man etwas, so trägt das Ministerium Bedenken einen ab-zuberufen, leistet man nichts, nun so bleibt man erst recht."⁴⁾

Weiterhin war zu bedenken, daß die Königsberger Albertus-Universität seit Oktober 1857 zwar wenigstens ein kleines chemisches Laboratorium besaß⁵⁾ - Werthers Vorgänger Friedrich Philipp Dulk (1788-1852) hatte sich dagegen noch mit einem gänzlich ungeeigneten feuchten Raum begnügen müssen, was Liebig in seiner bekannten Schrift "Über den Zustand der Chemie in Preußen" seinerzeit scharf kritisiert hatte⁶⁾ -, aber auch das "neue" Labor war in Wirklichkeit höchst unzureichend: Es gab zwar einen Hörsaal, der immerhin 80 Studenten faßte, aber dafür standen für die Praktikanten nur ganze 12 Arbeitsplätze zur Verfügung⁷⁾. Die Größe eines Arbeitskreises, den ein Chemie-Ordinarius in Königsberg um sich scharen konnte, war also von vornherein durch die wenigen Laborplätze limitiert, was wiederum Auswirkungen auf die Höhe der zu erwartenden Hörergelder hatte. Aber nicht nur das, der Mangel an Mitarbeitern ließ auch jegliche Hoffnung zunichte werden, sich mit einer stattlichen Zahl von Fach-

publikationen zu profilieren. Allen diesen Bedenken zum Trotz entschied Graebe sich für Königsberg, wobei er darauf hoffte, daß seine ferneren Leistungen ihm schon bald einen Ruf an eine andere Universität einbringen würden:

"Die Nachtheile, die aus der entlegenen Lage dieser Universität sich ergeben, verhehle ich mir nicht, auch bin ich mir bewußt, daß ich schwerlich den angenehmen Bekanntenkreis finden werde, wie ich ihn hier besitze. Die Vortheile, die mir die Stelle bietet, sind aber sicherlich bedeutender. Wenn auch der Gehalt vorläufig nicht hoch ist, so berechnet sich die Stelle immerhin auf 1800-2000 R. Ich habe dann das angenehme Bewußtsein auf eigenen Füßen zu stehen, in der so langsamen Docentencarriere verhältnißmäßig früh auch in pecuniärer Hinsicht Etwas erreicht zu haben. In Königsberg sitzen zu bleiben hoffe & erwarte ich nicht. Wenn es mir gelingt annähernd wissenschaftlich so fort zu arbeiten wie in den letzten Jahren, so rücke ich sicherlich weiter voran. In gesellschaftlicher Beziehung werde ich mich schon einleben. Eine Stadt von 100 000 Einwohnern, mit einer freilich kaum mittelgroßen Universität bietet sicherlich Jedem einen passenden Kreis."⁸⁾

Die auf den 19.3.1870 datierte Bestallungsurkunde verpflichtete ihn dazu, daß er

"... das ihm anvertraute Lehramt fleißig wahrnehme, zu dem Ende die studierende Jugend durch Vorträge sowohl als Examina und Disputir=Uebungen unterrichte, alle halbe Jahre ein Collegium über einen Zweig der von ihm zu lehrenden Wissenschaften unentgeltlich lese, sowie auch für jedes Semester mindestens eine Privat=Vorlesung in seinem Fache ankündige, bei den in der Fakultät und im Senate vorkommenden Berathungen sein Votum jederzeit nach reiflicher Ueberlegung abgebe, und sich nebst seinen Collegen die Aufnahme und das Beste der Universität aufs äußerste angelegen sein lasse, überhaupt aber sich so betrage wie es einem getreuen und geschickten Königlichen Diener und Professor wohl ansteht und gebührt."⁹⁾

Obwohl Graebes Vorlesungen¹⁰⁾ gut besucht waren - er berichtete von immerhin dreißig bis vierzig Hörern - hatte er, wie man erwarten, über Mangel an wirklich an Chemie interessierten Schülern zu klagen: die meisten seiner Praktikanten waren Pharmazeuten, Mediziner oder Landwirte, die Chemie nur im Nebenfach studierten, während Hauptfachchemiker, denen auch einmal eine längere und anspruchsvollere Experimentalarbeit übertragen werden konnte, sehr rar waren: Im Wintersemester 1870/71 waren es sogar nur zwei Herren, die sich der Chemie widmen wollten bzw. konnten, denn der Krieg mit Frankreich trug ein Übriges dazu bei, die ohnedies kleine Zahl der Graebeschen Chemiestudenten weiter zu dezimieren:

"Meine hiesige Stellung ist eine ganz angenehme & behagliche, aber Studenten, die Chemie als Fachwissenschaft betreiben sind selten und werden immer selten bleiben. ... Meine Vorlesung ist mit Berücksichtigung des Krieges sehr gut besucht (ich habe 35 Zuhörer), das Laboratorium dagegen schwach. Da nur 6 Apotheker diesen Winter hier sind & diese bei Spürgatis, der Examinator ist, arbeiten, so habe ich nur 2 Chemiker & 7 Mediciner. Daß Letztere angefangen haben zu laboriren, ist ein großer Fortschritt, da nur ebensoviel in den letzten 12 Jahren zusammen bei Werther gearbeitet haben."¹¹⁾

Vergleicht man diesen Brief mit einem, den Graebe ein Jahr zuvor, im November 1869, aus Leipzig geschrieben hatte¹²⁾, so wird das ganze Dilemma deutlich, in dem er sich befand: Während in dem erwähnten Leipziger Brief davon die Rede war, daß es im neuen Kolbeschen Laboratorium "an Chemikern wimmelte" - dort hatten sich 129 Praktikanten gemeldet! -, mußte Graebe sich in Königsberg zeitweise mit nur 9 Studenten begnügen, von denen eigentlich auch nur zwei als ernstzunehmende Chemiker gezählt werden konnten! Verständlicherweise zielte Graebes Politik in Königsberg darauf ab, die Attraktivität seines Institutes soweit wie möglich zu erhöhen. Wollte er sein anspruchsvolles Arbeitsprogramm realisieren und seine Karriere ebenso stetig fortsetzen wie bisher, so war er dringend auf Mitarbeiter angewiesen. Wie wichtig eine hinreichend große Zahl von Praktikanten und Doktoranden für jeden Chemie-Professor war, verdeutlicht vielleicht am besten ein Brief Victor Meyers, der wie Graebe über Heinrich Caro eng mit der BASF zusammenarbeitete. Als Meyer bei einer der gemeinsam mit Caro ausgeführten Untersuchungen auf unvorhergesehene Schwierigkeiten stieß, schrieb er: "Trotz 106 Praktikanten habe ich viel zu wenig Hilfe, um vorwärts zu kommen"¹³⁾, eine Äußerung, die deutlich erkennen läßt, wie gängig es war, Studenten mit Analysen und Präparaten zu betrauen, die letztlich einen Beitrag zum Arbeitsgebiet des jeweiligen Lehrstuhlinhabers liefern sollten und damit oftmals indirekt industriellen Interessen dienten (Abb. 38). Daß es Graebe in Königsberg nur bedingt gelang, die Frequentierung seines Labors zu steigern¹⁴⁾, läßt sich u.a. daran erkennen, daß er in den Jahren 1870-1875 nicht eine einzige Publikation vorlegte, in der ein Schüler als Co-Autor genannt wurde¹⁵⁾. Die meisten Arbeiten aus dieser Zeit erschienen unter seinem Namen, und wenn er mit jemandem zusammenarbeitete, so mußte er die altbewährten Kontakte zu den BASF-Chemikern Glaser und Caro in Mannheim oder aber zu Liebermann in Berlin aktivieren. Ein ganz anderes Bild ergibt sich dagegen für die Genfer Zeit (1878-1906), in der Graebe ein großes, modernes Institut leitete und über einen zu kleinen Arbeitskreis nie zu klagen hatte. In Genf entstand daher auch eine stattliche Anzahl von Fachpublikationen, die Graebe zusammen mit fortgeschrittenen Doktoranden angefertigt hatte¹⁶⁾. Es ist Graebe wohl nur bedingt anzulasten, daß es ihm nicht gelang, das Königsberger Institut in den fünf Jahren, die er dort wirkte, zu einer Forschungsstätte von Rang und Namen umzugestalten. So bemühte er sich beispielsweise mit allen ihm zur Verfügung stehenden Mitteln darum, einen fähigen Assistenten für sein Labor zu gewinnen, doch ohne Erfolg:

"Bisher habe ich von auswärts keinen erhalten können, und ohne Assistent ist es rein unmöglich, wenn ich meine Kräfte nicht ganz aufreiben will. Daß kein junger Chemiker hierher kommen will, beweist mir am Deutlichsten, wie man auswärts Königsberg ansieht. Ich habe einem 600 rth geboten, er zog es vor, für 300 nach Bonn zu gehen."¹⁷⁾

Königsberg gehörte mit seinen etwa 550 Studenten damals zu den kleinen bis mittelgroßen Universitätsstädten Deutschlands, zahlenmäßig etwa vergleichbar mit Heidelberg. Während Heidelberg dank der badischen Hochschul- und Gewerbepolitik seit 1850 einen sprunghaften Anstieg der Chemiestudenten zu verzeichnen hatte, war eine ähnlich signifikante Steigerung in Königsberg anscheinend aber nicht zu verzeichnen¹⁸⁾: diejenigen, die in der Kant-Stadt studierten, stammten überwiegend aus dem ländlich strukturierten Ostpreußen, das seinerseits noch zu wenig industrialisiert war, um den Landeskindern ein Chemiestudium lohnend erscheinen zu lassen. Graebe hatte die Nichtexistenz einer ostpreußischen chemischen Industrie anlässlich einer Gewerbeausstellung im Jahre 1875 selbst konstatieren können:

"Augenblicklich haben wir hier eine Provincial-Gewerbeausstellung, die natürlich nichts Neues, aber einen recht interessanten Einblick in die industriellen Verhältnisse der Provinz gestattet. Es überwiegen diejenigen Industriezweige, welche mehr oder weniger mit der Landwirtschaft zusammenhängen. In erster Linie dominiert die Spiritfabrikation, dann kommen landwirthschaftliche Maschinen & mit der Pferdezzucht zusammenhängende Gegenstände ..." ¹⁹⁾

wie er sich überhaupt bewußt war, daß die rückständige Industrialisierung Ostpreußens maßgeblich dafür verantwortlich zu machen war, daß sich allenfalls Studenten mit Interesse an Agrikulturchemie finden lassen würden. Weiterhin spielten soziale Faktoren eine Rolle, namentlich die Tatsache, daß die Königsberger Studenten zum großen Teil aus nicht sehr begüterten Elternhäusern stammten und sich aus diesem Grunde ein bekanntlich sehr kostspieliges Chemiestudium oftmals finanziell nicht leisten konnten. Diejenigen, die aus wohlhabenderen Familien kamen, zogen es dagegen von vornherein vor, nicht in Königsberg, sondern an einer der großen renommierten Universitäten des Deutschen Reiches zu studieren:

"Für den chemischen Unterricht ist doch auf die Dauer die große Armut der hiesigen Studenten & die damit verbundene kurze Studienzeit sehr unerquicklich. Die Leute gehen ab & werden Lehrer gerade, wenn sie soweit sind eigene Arbeiten anfangen zu können."²⁰⁾ ... "Die jungen Landwirthe, die Geld haben, ziehen es begreiflicherweise vor an eine außerhalb Ostpreußens gelegene Anstalt zu gehen & diejenigen, die kein Geld haben, studiren überhaupt nicht."²¹⁾

Angesichts dieser wenig erfreulichen Lage setzte Graebe auf verschiedenen Ebenen an, um Verbesserungen zu erzielen:

- 1) Er führte ein chemisches Praktikum für Mediziner ein, um sein Laboratorium wenigstens mit einigen Praktikanten zu füllen²²⁾.
- 2) Er bemühte sich in der Fakultät darum, daß weitere tüchtige und namhafte Professoren berufen würden, wobei er seine Autorität besonders in die Waagschale warf, als es darum ging, einen Mineralogen²³⁾ und einen landwirtschaftlichen Chemiker für Königsberg zu gewinnen. Seine Überlegungen liefen also darauf hinaus, die Naturwissenschaften in Königsberg zum eigenen Nutzen zu stärken:

"Vermuthlich wird noch ein landwirthschaftlicher Chemiker hierher berufen, was mir sehr angenehm wäre, da ich dann einen specielleren Fachgenossen erhalten würde & die Einrichtung von landwirthschaftlichen Vorlesungen nur fördernd auf meinen Collegenbesuch wirken kann."²⁴⁾

- 3) Er versuchte, eine Aufstockung des Institutsetats durchzusetzen, was ihm in beschränktem Ausmaße auch gelang²⁵⁾.
- 4) Nachdem er zunächst aus eigener Initiative einen Raum seiner neben dem Laboratorium gelegenen Dienstwohnung für Unterrichtszwecke zur Verfügung gestellt hatte²⁶⁾, setzte er sich beim preußischen Unterrichtsministerium in Berlin dafür ein, einen Neu- oder doch wenigstens einen Erweiterungs- und Umbau seines in jeder Beziehung unzulänglichen Universitätsinstitutes zu erreichen:

"Sowie unser Universitätsbaumeister etwas Zeit hat, will ich mit demselben einen neuen Plan in Bezug auf mein Institut entwerfen. Ich beabsichtige bei dem Minister zu beantragen, daß mein jetziges Wohnhaus abgerissen werde, daß dann das Laboratorium eine zweckmäßige Vergrößerung erhalte ... Freilich werde ich mir viel Last auf den Hals laden & vielleicht selbst die Früchte nicht mehr erleben, denn im günstigsten Fall kommt es auf den nächsten Etat & kann der Bau Ostern in einem Jahr begonnen werden. Ich habe mich aber überzeugt, daß jede Flickerei Unsinn ist & da will ich lieber mich noch etwas einschränken, als etwas Unzweckmäßiges einrichten."²⁷⁾

Die Verhandlungen um den dringend erforderlichen Laborneubau zogen sich unendlich in die Länge und gaben Anlaß zu ständigem Ärger mit den verantwortlichen Behörden: Erst im Sommersemester 1888 war es dann unter Graebes Nachfolger Wilhelm Lossen (1838-1906) soweit, daß der Neubau wirklich bezogen werden konnte²⁸⁾.

11.1. Der psychische Zusammenbruch

Graebe spekulierte, wie bereits gesagt, von Anfang an darauf, daß Königsberg nur eine kurzfristige Zwischenstation seiner Karriere sein werde. Folglich reagierte er immer dann sehr hellhörig, wenn in seinem Bekannten- und Kollegenkreis Gerüchte über anstehende Berufungsverhandlungen laut wurden. "Ich finde, daß ich jetzt lang genug hier war und habe recht den Wunsch wieder mehr nach Westen zu kommen"²⁹⁾. Solche und ähnliche Äußerungen finden sich wiederholt in Graebes Briefen aus der Königsberger Zeit. Konkret wurden die Aussichten, der ungeliebten Stadt am Pregel den Rücken zukehren zu können, erst im Juni des Jahres 1875: In Marburg war durch den Tod von Ludwig Carius (1829-1875), der 1865 Kolbes Nachfolger an der ehemaligen kurhessischen Landesuniversität geworden war, nämlich ein Chemie-Lehrstuhl frei geworden. In der Tat hatte die Marburger philosophische Fakultät bei der Frage der Neubesetzung in erster Linie an Carl Graebe gedacht³⁰⁾. Da dessen Zusage als sicher galt, wurde dem Ministerium nur sein Name vorgeschlagen, während man auf die Nennung möglicher weiterer Kandidaten zunächst ganz verzichtete. Das entsprechende Fakultätsvotum bringt einmal mehr zum Ausdruck, daß dem "Entdecker der Alizarinsynthese" ein fast schon legendärer Ruf vorauselte. Dort heißt es:

"Herr Graebe ist wissenschaftlich sehr thätig und hat seinen Namen auch in weiteren Kreisen bekannt gemacht durch die für die Theorie wie für die Praxis gleich wichtige Entdeckung der künstlichen Darstellung des Alizarins, die er im Jahre 1869 in Verbindung mit Liebermann so glücklich war zu finden. Auch gilt Herr Graebe in Königsberg für einen ausgezeichneten Docenten der mit dem größten Beifall liest. ..."³¹⁾

Graebe zeigte sich bis zum September 1875 recht unentschlossen, ob er dem Ruf an die kleine Philipps-Universität in Marburg, die sogar noch kleiner war als die Königsberger Albertina, nun folgen solle oder nicht³²⁾. Die dortigen Verhältnisse waren nicht sehr reizvoll, positiv schlug allenfalls die zentralere Lage Marburgs zu Buche, die eine Zusammenarbeit mit den Teerfarbenfabriken in der Nähe Mannheims und Frankfurts erleichtern würde. Graebe hatte sich nach langen Hin- und Herüberlegungen schließlich dazu durchgerungen, bei den Verhandlungen mit dem Kultusministerium hart aufzutreten: Er wollte nur unter der Bedingung nach Marburg gehen, daß man ihm einen Laborneubau zusichere³³⁾. Diese Forderung ist verständlich, da Graebe die beengte räumliche Situation im Marburger Universitätslaboratorium zu Genüge noch aus seiner dortigen Studen- tenzeit kannte und während der vergangenen fünf Jahre in Königsberg die Erfahrung hatte machen müssen, daß sich unzureichende Arbeitsbedingungen auf das eigene fachliche Vorwärtkommen immer sehr nachteilig auswirken. Als man

seitens des Ministeriums auf ein entsprechendes Bauprojekt nicht eingehen wollte, zog Graebe im Oktober 1875 seine anfängliche Zusage zurück und lehnte den Ruf nach Marburg ab, ein Schritt, den er schon kurz darauf bitter bereute:

"Ich kann es nur als eine Strafe dafür ansehen, daß ich zu hoch hinaus wollte & es mich innerlich beleidigte kein neues Institut in Marburg zu erhalten. Diese Vorwürfe, welche ich mir noch mache, drücken am Meisten ..." ³⁴⁾

Und an Caro schrieb er:

"Aus der Zeitung haben Sie wohl mit Staunen erfahren, daß nicht ich sondern Zincke nach Marburg kommt. Ihnen bekenne ich offen, daß ich die größte Dummheit meines Lebens gemacht habe. Sie selbst waren Zeuge des nervös gereizten Zustands. Derselbe steigerte sich auf dem einsamen Gut meines Vaters & bei dem schlechten Wetter in Marburg, wo ich vergeblich nach einer Wohnung suchte. Als ich nach Berlin kam um für das Laboratorium einiges durchzusetzen, kam ich im Gespräch halb mit Willen halb gegen Willen dazu, das Anerbieten des Ministers, die Versetzung rückgängig zu machen, anzunehmen. Ich erkläre mir meine ganze Handlungsweise nur durch Krankheit ... Seit meiner Rückkehr kann ich mich von dem Ärger über mein Schwanken & meine Handlungsweise noch gar nicht erholen & ist es mir vorläufig unmöglich vernünftig zu arbeiten" ³⁵⁾

Zu der Reue über die Fehlentscheidung, die ihn dazu verdammt, bis auf weiteres in Königsberg zu bleiben, einer Stadt, die er stets als unfreundlich, kalt und provinziell empfunden hatte ³⁶⁾, kam noch das Gefühl der Einsamkeit, das der immer noch ledige Graebe im Winter 1875 besonders stark empfand: Als Junggeselle hatte er sich schwer getan, menschliche Kontakte in Königsberg aufzubauen. Weil es unmöglich schien, Zugang zu den Königsberger Professorenfamilien zu finden, verkehrte er im wesentlichen mit ebenfalls unverheirateten Kollegen, eine auf Dauer sicherlich unbefriedigende Situation ³⁷⁾. Sein Alleinsein leistete einer zunehmenden Melancholie immer mehr Vorschub, die sich schließlich bis zur Depressivität steigerte:

"Längst weiß ich es & fühle es, daß es ein Unglück für mich ist, nicht verheirathet zu sein, aber hier werde ich nie dazu kommen & auf Reisen macht sich es doch auch nicht leicht." ³⁸⁾

Und an anderer Stelle:

"Entweder ich muß das Glück haben eine Frau bei Euch zu finden oder ich kehre nicht zurück, sonst gehe ich einfach zu Grund. Verheirathet komme ich vielleicht wieder an die Arbeit & gewinne Hoffnung noch im Leben weiter zu kommen. Mein Haar ist in den letzten zwei Monaten so grau geworden, daß wenn ich nicht in kurzer Zeit alt sein soll, ich aus diesem Leben heraus muß." ³⁹⁾

Ein Brief Victor Meyers an Baeyer läßt ahnen, daß unglücklicherweise mehrere Faktoren, unter anderem auch eine gescheiterte Liebesaffaire mit der Tochter des Königsberger Universitäts-Kurators, zusammengetroffen waren, um Graebe in völlige Verzweiflung zu stürzen:

"Große Sorge machen mir die Nachrichten über Gräbe ... Sein Gemüthszustand erschien mir nach einigen Briefen letztthin schon bedenklich erregt und deprimiert. Ein mir aus Königsberg von Bekannten zugegangener Brief spricht von einem Korbe, den Gräbe von Frl. v. Horn bekommen habe und der, mit getäuschten Berufungsaussichten zusammen, ihn so melancholisch gemacht habe."⁴⁰⁾

Graebe malte sich in düsteren Farben immer wieder die Schreckensvision aus, nun auf ewig an Königsberg gefesselt zu sein und dadurch fachlich und menschlich zu verkümmern. Als sich die Anzeichen mehrten, daß er so bald nicht aus seinen Depressionen herauskommen würde, gab der alte Konsul seinem Sohn schließlich den Rat, sich nach Semesterschluß von allen Lehrverpflichtungen beurlauben zu lassen und Erholung zu suchen. In einem rührenden Brief wies er den Schwermütigen darauf hin, daß zur Hoffnungslosigkeit nüchtern besehen kein Anlaß bestünde: Carl Graebe verfügte über ein ansehnliches elterliches Erbe und dank seiner Alizarinpatente über so viel Vermögen, daß er es sich notfalls sogar leisten konnte, auf seine Professorenlaufbahn ganz zu verzichten und fortan als Privatgelehrter, bar jeglicher Verpflichtungen, an jedem Ort seiner Wahl zu leben. In diesem Sinne schrieb der Vater:

"Lieber Carl, ... Leider zeigt mir Dein Brief ..., daß ... Du noch immer nicht über Deine Melancholie weg kamst und daß Du jetzt glaubst für immer in Ost - Preußen bleiben zu müssen. Darin bist Du aber doch sehr im Unrecht ... Du bist doch [!] Gott sey Dank, so situiert, daß Du nicht an Königsberg gebunden bist, so ehrenvoll auch Deine Stellung dort ist, so brauchst Du Selbe [sic!] doch nicht, um davon zu leben, sondern siehst Du, daß Selbe nicht vereinbar mit Deiner Gesundheit und Gemüthsstimmung ist, so thust Du am Besten, Selbe niederzulegen, und Dich in das Privatleben zurückzuziehen, und könntest Du dann ja Dich in irgend einer beliebigen Universitätsstadt niederlassen, wo Du gewiß, zwar ohne Gehalt, doch als Außerordentlicher Professor, Deine Studien fortsetzen und Dir einen Wirkungskreis und dadurch einen anderen Ruf verschaffen könntest. Von dem Fonds bei Hoffs hast Du jetzt schon jetzt [sic!], ein Einkommen von 1000 Rth, sehr gerne gebe ich Dir so lange wie ich noch lebe jährlich eben so viel, so daß Du hinreichend hast, um da Standesgemäß [sic!] leben zu können, und nach meinem Tode, der doch nicht lange ausbleiben kann, erhältst Du ja noch mehr, so daß Du in dieser Hinsicht, Sorgenfrey [sic!] Dein ferneres Verbleiben, wählen kannst."⁴¹⁾

Obwohl Konsul Graebe dringend dazu geraten hatte, noch das Ende des Wintersemesters 1875/76 abzuwarten, brach Graebe seine Zelte in Königsberg schon im Dezember 1875 ab: In der Absicht, zu Weihnachten nach Frankfurt zum Vater zu reisen, hatte er in Berlin Zwischenstation gemacht, wo sich sein Zustand derart verschlechterte, daß es zum Nervenzusammenbruch kam: Für 3 1/2 Monate mußte sich Graebe in eine psychiatrische Klinik, das Berliner "Maison de santé", begeben. Ein längerer Aufenthalt in einer "Kuranstalt für Nervenkranken" in Blankenburg/Harz folgte⁴²⁾. Graebes Freunde und Kollegen zeigten sich

in dieser schweren Zeit allgemein rührend um ihn besorgt, insbesondere Liebermann, der in einem Brief an Caro im Juli des Jahres 1876 endlich davon berichten konnte, daß Graebe sich auf dem Wege der Besserung befände:

"Lieber Herr Doktor! Nach einem Brief welchen ich in eben diesem Augenblick von Graebe erhalte bin ich im Stande Ihnen einige glücklicherweise wieder bessere Nachrichten über denselben zu geben. Wie Sie wissen befindet er sich in Blankenburg a/Harz (Addr. bei Dr. Müller) und gefällt sich daselbst recht gut. Ich hatte ihm wiederholt geschrieben ohne Antwort zu erhalten bis mein letzter etwas drängender Brief ihn doch endlich aus seiner Lethargie riß. Aus dem Brief ersieht man, daß die Besserung zwar immer noch nicht vollendet ist, aber doch fortschreitet; er klagt noch über allgemeine körperliche Abspannung wie namentlich Schwäche der Augen; aber der lange Brief selbst ist durchaus klar und vernünftig geschrieben und enthält zum ersten Mal wieder Pläne für die Zukunft, an der Gr. bisher ganz verzweifelte. Er fängt auch wieder an sich zu beschäftigen, liest Schopenhauer, meiner Ansicht nach allerdings nicht die gesündeste aber eine schwere Nahrung [1] zu der ein wieder gesunder Magen gehört. Er denkt ferner daran in etwa einem Monat sich seine Bibliothek kommen zu lassen; dies Alles sind Gedanken, die ihm bisher fernere waren und die verschiedenen Vorboten der Besserung. Gewiß wird es sehr gut sein wenn Sie ihm schreiben; sprechen Sie dabei ruhig von Allem nur nicht von seinem Zustand oder Universitätsangelegenheiten, (verzeihen Sie diesen Wink, aber ich weiß einigmaßen wie er zu nehmen ist) und sagen Sie ihm, daß Sie durch mich gute Nachrichten über ihn erhalten hätten."⁴³⁾

Bis zum Herbst 1876 blieb Graebe - aufgrund von Gutachten des behandelnden Arztes von seinen Lehrverpflichtungen entbunden - in Blankenburg⁴⁴⁾. Im Preussischen Unterrichtsministerium sah man Graebes lange Krankheit mit zunehmender Besorgnis. Seine Aufgaben in Königsberg wurden zwar vertretungsweise von Privatdozent Heinrich Salkowski (1846-1929), Graebes früherem Assistenten, wahrgenommen, doch drängte die Universitätsverwaltung nach und nach auf Klärung der Situation. Der Kurator der Universität, der zugleich der Vater des von Graebe angeheimelten Fräulein von Horn war, setzte sich, um endlich wieder geregelte Verhältnisse zu schaffen, beim Ministerium mehrere Male für Graebes Versetzung an eine andere Hochschule ein, wobei seine diesbezüglichen Schreiben einen zunehmend gereizten Ton bekamen:

"Euer Excellenz habe ich mir gestattet, in meinen gehorsamsten Berichten ... die Bedenken vorzutragen, welche nach meinem Dafürhalten, und, wie ich hinzufügen darf, nach dem Urtheil fachkundiger und den Verhältnissen näher stehender Männer gegen die Rückkehr des Professors Dr. Gräbe nach Königsberg und in seine frühere Lehrthätigkeit entgegenstehen, und ich habe damit die Bitte verbunden, daß Eur. Excellenz die Geneigtheit haben möchten, auf die anderweitige Verwendung des Pr. Dr. Gräbe und auf einen entsprechenden Ersatz desselben bei der Albertus-Universität Bedacht zu nehmen. ... Zunächst hat der Pr. Dr. Gräbe, auf welchen mit dem bevorstehenden Wechsel der Universitätsämter das Dekanat der philosophischen Fakultät hätte übergehen sollen, die Uebernahme des Dekanats abgelehnt, und von Zürich aus, wo er sich gegenwärtig aufhält, erklärt, daß er sich nicht hinreichend wohl fühle, um jetzt bereits einen Entschluß darüber fassen zu können, ob er mit dem Beginn des Sommersemesters nach Königsberg zurückkehren werde, daß er aber gegen Ende des laufenden Wintersemesters so weit hergestellt zu sein hoffe, um sich hier-

über zu entscheiden. Ich bin weit davon entfernt, aus diesen Erklärungen bestimmte Folgerungen zu Ungunsten des Pr. Dr. Graebe und seines Gesundheitszustandes ziehen zu wollen, ich kann mich aber, wenn ich in Betracht ziehe, daß Pr. Dr. Gräbe nach Beendigung der eigentlichen, anscheinend von günstigem Erfolge begleiteten Kur nun bereits über drei Monate seiner Kräftigung hat widmen können, der Vorstellung nicht erwehren, daß in diesen Erklärungen sich fortgesetzt die Entschlußunfähigkeit kund giebt, welche neben Anderem ein hervortretendes Symptom seines bedauerlichen Leidens ist, und ich halte mich davon überzeugt, daß auch bei Beendigung des Wintersemesters und weiterhin von ihm kaum Schritte ausgehen werden, welche die Frage des Rücktrittes, die Uebernahme einer anderen Stellung oder der Rückkehr nach Königsberg zur definitiven Entscheidung zu bringen geeignet sind.

Falls daher Seitens Er. Excellenz nicht durch Ueberweisung eines anderen Wirkungskreises – im Falle völliger Wiederherstellung – oder auf andere Weise in den Gang der Dinge eingegriffen wird, eröffnet sich die Aussicht in ein voraussichtlich noch lange währendes Provisorium. Dies wird aber nach meinen Informationen nicht länger fort dauern können. Dem Privatdocenten Dr. Salkowski, welcher gegenwärtig die Stelle des Lehrers der Chemie versieht, und vertretungsweise die Direktion des chemischen Laboratoriums führt, fehlt es keineswegs an genügender wissenschaftlicher Durchbildung, ernstem Streben und Fleiß, und es stehen ihm beachtenswerthe Leistungen zur Seite, es fehlt ihm aber nach meinen Informationen – ob vorläufig noch oder überhaupt, muß ich dahingestellt sein lassen – an dem erforderlichen Lehrgeschick, an der Gabe, das klar Erkannte und Gefundene zu entwickeln, den Lernenden mitzuthellen und dieselben heranzuziehen, ein Mangel, welcher besonders bei den Arbeiten im Laboratorium hervortreten soll, und die Zuhörer bzw. Laboranten nicht zu rechtem Eifer und lohnender Thätigkeit gelangen läßt.

Ist diese Klage, wie ich annehmen muß, begründet, so muß bei einem länger währenden Provisorium in Verbindung mit dem Umstande, daß gegenwärtig auch für den Unterricht in der Experimental-Physik nur in nothdürftigster Weise gesorgt ist, das Studium der Naturwissenschaften und der Medizin empfindlich leiden, wie denn bereits bei dem Beginn des laufenden Semesters eine merkbare Verminderung der Zahl der Studirenden der Medizin, auch der neu immatrikulirten eingetreten ist."⁴⁵⁾

Man hatte also nicht gerade wohlwollend registriert, daß sich Graebe nach seiner Entlassung aus der Blankenburger Heilanstalt unverzüglich nach Zürich begeben hatte und sich trotz wiederholter offizieller Anfragen, ob er nicht endlich gewillt und in der Lage sei, seine Lehrtätigkeit in Königsberg wieder aufzunehmen, zu keiner definitiven Äußerung durchringen konnte. Schließlich bat Graebe in einem Schreiben vom 9.3.1877 um die Entlassung aus seinem Amt (Abb. 52)⁴⁶⁾, ein Entschluß, der vom Königsberger Universitätskurator eher erleichtert zur Kenntnis genommen wurde:

"Wenngleich es, wie ich wiederholt hervorheben darf, sehr bedauerlich ist, daß die Albertus-Universität auf die Wirksamkeit eines so begabten Lehrers verzichten muß, so kann ich doch nicht umhin, in dem Rücktritt des Pr. Dr. Gräbe bei der eigenthümlichen Lage der Dinge die günstigste Lösung der Schwierigkeiten zu sehen ..."⁴⁷⁾

Die so glanzvoll in Angriff genommene Karriere des allseits gerühmten "Entdeckers der Alizarinsynthese" hatte damit vorerst ein abruptes Ende gefunden. Da sich in den Unterlagen des preußischen Unterrichtsministeriums fortan eine



Abb. 52: Diese Urkunde bestätigte, daß Graebe am 26.3.1877 aus dem Staatsdienste entlassen und von seinen Amtspflichten als ordentlicher Professor in Königsberg entbunden wurde. (Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Mappe 8775)

kleine Notiz in der Akte "Graebe" befand, aus der hervorging, daß seine Vorgesetzten eigentlich der Meinung waren, daß Graebes "Gesundheits-Verhältnisse an sich ihn nicht verhindern würden, seine Professur weiter zu versehen"⁴⁸⁾, tat er sich bei zukünftigen Berufungsverhandlungen innerhalb des Deutschen Reiches fürderhin nicht mehr so leicht wie ehemals: "Ihm eine Stelle an einer andern Universität anzubieten, erscheint zur Zeit unmöglich ..."⁴⁹⁾, hieß es in der erwähnten Aktennotiz.

11.2. Graebes Arbeiten in Königsberg

Bevor wir der Frage nachgehen, wie sich Graebes Biographie nach dieser krankheitsbedingten Zäsur weitergestaltete, muß noch ein Blick auf die wissenschaftlichen Untersuchungen geworfen werden, die er in der Zeit von 1870 bis 1875 fertigstellte: Neben analytischen Arbeiten, die vor allem der Charakterisierung bestimmter, bei der Alizarinfabrikation anfallender Zwischenprodukte dienten, beschäftigten ihn in Königsberg vor allem zwei Themenkreise:

1. Die Konstitutionsaufklärung des Rosanilins und verwandter Triphenylmethanfarbstoffe.
2. Die Charakterisierung und Synthese neuer, aus den hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers isolierter Verbindungen.

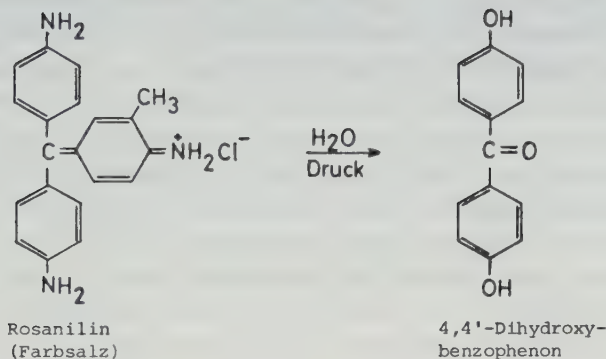
In beiden Fällen hatte Graebe die maßgeblichen Impulse, die ihn dazu veranlaßten, sich überhaupt mit den beiden oben genannten Gebieten zu beschäftigen, ganz unmittelbar seiner Zusammenarbeit mit der BASF zu verdanken. Auch im kleinen Königsberger Universitätslaboratorium, d.h. trotz der kleinen Zahl an qualifizierten Mitarbeitern, setzte er die Kooperation mit der BASF nämlich fort, insbesondere mit Heinrich Caro und Carl Glaser. Natürlich wirkte sich die große Entfernung zwischen Königsberg und Ludwigshafen dabei eher nachteilig aus, und es war an Graebe, die seinerzeit geknüpften Kontakte durch regelmäßige Besuche bei der BASF⁵⁰⁾ sowie durch die Pflege einer umfangreichen Korrespondenz aufrechtzuerhalten.

11.2.1. Graebes Beiträge zur Konstitutionsaufklärung der Triphenylmethanfarbstoffe

Versuche, die Konstitution des Fuchsin und damit eines der ältesten industriell erzeugten Anilinfarbstoffe aufzuklären, hatten Caro schon seit 1864 beschäftigt⁵¹⁾. Als er am 1.11.1868 seine Arbeit als leitender Forschungsdirektor bei der BASF aufnahm, war es ihm im Interesse seiner Firma aber ein ganz besonderes Anliegen, die bis zu diesem Zeitpunkt ja überall noch auf reiner Empirie beruhende Fuchsinproduktion wenigstens in seinem neuen Wirkungsbereich auf eine wissenschaftliche Grundlage zu stellen. Dem Zustand, daß in der Fuchsinabteilung der BASF nach empirisch gewonnenen Rezepten eine Reihe von Rosanilinfarbstoffen völlig unbekannter Struktur produziert wurde, sollte aus naheliegenden Gründen möglichst bald ein Ende bereitet werden. Caro selbst hatte alle einschlägigen Untersuchungen auf diesem Gebiet in der Zeit von 1869 bis 1872 weitgehend einstellen müssen, da die industrielle Realisierung der Alizarinsynthese ihm damals vorrangigere Aufgaben stellte. Dennoch hatte er die dringende Notwendigkeit, den Verlauf des Reaktionsgeschehens bei der Fuchsin- und die Konstitutionsformeln der bei der Synthese anfallenden Zwischen- und Endprodukte aufzuklären, auch während dieser Jahre nie aus den Augen verloren. Als hervorragender und langfristig vorausplanender Organisator war er sich sehr wohl bewußt, daß seiner Firma eine Expansion auf dem Gebiet der Rosanilinfarbstoffe nur dann möglich wäre, wenn es gelänge, den Erkenntnisstand bei der seinerzeit rein zufällig gefundenen Fuchsin- und Alizarinsynthese auf jenes wissenschaftlich fundierte Niveau anzuheben, auf dem man sich im Falle der Alizarinsynthese von vornherein bewegte: auf eine Ebene also, die alle Voraussetzungen bot, um die Entwicklung dieser Farbstoffklasse gezielt, d.h. mit wissenschaftlicher Planmäßigkeit und nicht länger mit bloßer Empirie, voranzutreiben⁵²⁾. Aus diesen Gründen hatte sich Caro schon im Januar 1871 an Liebermann gewandt und diesem eine Untersuchung über Triphenylmethanfarbstoffe vorgeschlagen:

"Dagegen werde ich mir erlauben, Ihnen nächstens einen Vorschlag zu einer größeren gemeinschaftlichen Arbeit über Corallin und Rosolsäure zu machen, die mich jetzt von neuem beschäftigt, und ein großes Feld eröffnet."⁵³⁾

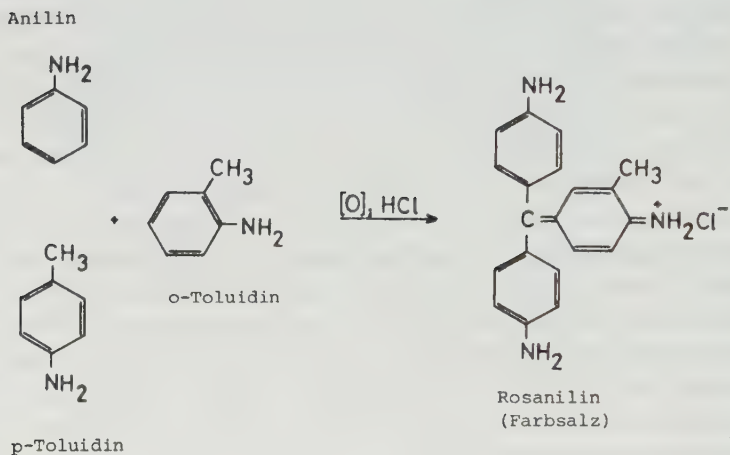
In der Tat ging Liebermann auf Caros Anerbieten ein und trat schon in den Jahren 1872/73 mit zwei Publikationen hervor, in denen er schilderte, daß sich der Triphenylmethanfarbstoff Rosanilin beim Erhitzen mit Wasser unter Druck in eine Substanz verwandelte, die offensichtlich nur noch zwei Benzolringe enthielt⁵⁴⁾:



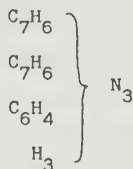
Obwohl diese merkwürdige Zersetzung eines Triphenylmethanderivates in ein Benzophenonderivat erst einige Jahre später richtig interpretiert werden konnte⁵⁵⁾, lieferte Liebermann mit diesen Arbeiten doch einen kleinen, wenn auch zunächst nicht recht einzuordnenden Beitrag zur Aufklärung des Fuchsinproblems. Inzwischen hatte Caro, dem ein zügiges Vorankommen in dieser Sache sehr am Herzen lag, auch Graebe dazu bewogen, sich an der Strukturaufklärung der Rosanilinfarbstoffe zu beteiligen⁵⁶⁾. Offenbar hatte Caro erkannt, daß die Komplexität der anstehenden Fragen mehr als nur einen Bearbeiter erforderte. Durch gezielt ausgesprochene Anregungen, Themenvorschläge und Materiallieferungen lenkte er die Erschließung dieses Gebietes so, daß unnötige Doppelbearbeitungen des gleichen Detailproblems vermieden wurden. Zugleich achtete er darauf, zumindestens für die wichtigsten Teilaspekte einen Bearbeiter zu finden. In diesem Bestreben gelang es ihm, zunächst Liebermann, dann Graebe und schließlich einige Mitarbeiter des mittlerweile nach München berufenen Baeyer⁵⁷⁾ zur Erforschung des ihn interessierenden Problemfeldes zu gewinnen.

Graebes Beiträge zur Strukturaufklärung der Triphenylmethanfarbstoffe, die ihm aus seiner Hoechster Zeit ja wenigstens unter praxisbezogenen Aspekten bekannt waren, sind nur schwer zu schildern, ohne wenigstens kurz zu skizzieren, welchen Erkenntnisstand die einschlägige Forschung erreicht hatte, als er sich mit diesem Gebiete zu beschäftigen begann⁵⁸⁾: Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten über das Rosanilin, den Hauptbestandteil des Handelsfuchsin, datieren aus den frühen sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts und sind A.W. Hofmann zu verdanken. So war es denn Hofmann, der zum ersten Male die Summenformel des Rosanilins korrekt zu $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ bestimmte und nachwies, daß nur ein

Gemisch von einem Mol Anilin und zwei Molen Toluidin den gewünschten Farbstoff liefern kann⁵⁹⁾, dessen Bildungsreaktion mit Hilfe moderner Strukturformeln wie folgt zu veranschaulichen wäre:



Untersuchungen über diverse substituierte Rosaniline führten Hofmann dazu, das Rosanilin, das wie eine dreiwertige Base reagierte, für ein "Triamin" zu halten, dem er folgende Typenformel zuschrieb:



Wie man sieht, hob Hofmann in der obigen Formel neben zwei Toluyll- und einem Phenylradikal also noch eine Gruppe von drei Wasserstoffatomen besonders hervor. Damit wollte er seiner Beobachtung Rechnung tragen, daß sich auffälligerweise immer maximal drei H-Atome des Rosanilins durch einwertige Substituenten wie z.B. eine Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppe ersetzen ließen. Wir wissen

heute, daß dieser experimentelle Befund insofern irreführend war, als es unter geeigneten Synthesebedingungen, z.B. bei Verwendung von Michlers Keton, natürlich durchaus möglich ist, ein an den Stickstoffatomen insgesamt sechsfach alkyliertes Rosanilinderivat darzustellen, so daß alle Formelvorschläge, die auf Hofmanns vermeintlich abgesicherte Beobachtung Rücksicht nehmen wollten und eine Gruppe von drei Wasserstoffatomen als besonders reaktiv herausstellten, von vornherein zum Scheitern verurteilt waren⁶⁰⁾. Hofmanns oben wiedergegebene Typenformel sagte, wie alle Typenformeln, selbstverständlich noch gar nichts darüber aus, wie der innere Zusammenhalt der Atome im Rosanilinmolekül eigentlich im einzelnen zu denken sei. Eine konkrete Vorstellung über eine mögliche Strukturformel des Rosanilins äußerte zum ersten Mal Kekulé, der 1866, im zweiten Band seines Lehrbuches, folgenden bemerkenswerten Vorschlag veröffentlichte:

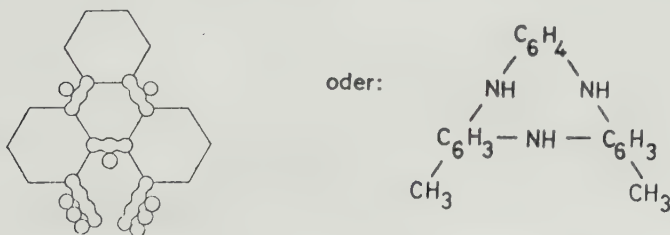
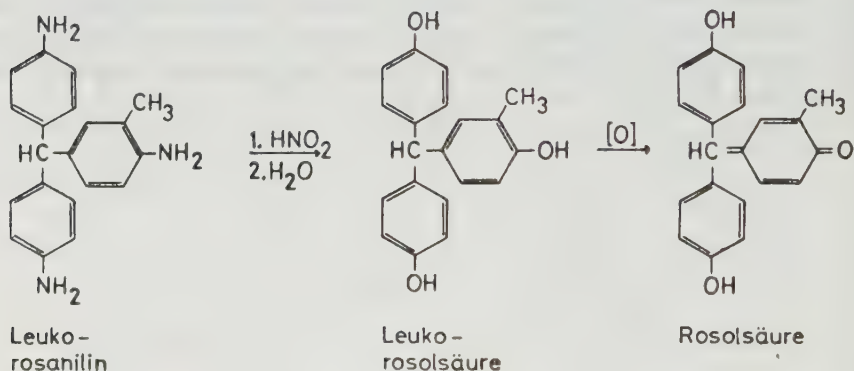


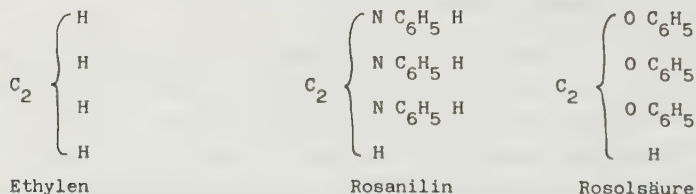
Abb. 53: In Kekulé's Strukturformel des Rosanilins bewerkstelligen drei noch als "Wurstformeln" geschriebene sekundäre Aminogruppen die Bindung zwischen den drei aromatischen Kernen.
Aus: Kekulé (1866a), S. 672.

Mit dieser Formulierung, bei der drei NH-Gruppen als Bindeglied zwischen drei aromatischen Kernen fungierten, bemühte sich Kekulé ganz offenbar darum, den eben erwähnten Hofmannschen Untersuchungen über die Zahl der substituierbaren Wasserstoffatome des Rosanilins zu genügen. Die sich daraus ergebende Annahme dreier sekundärer Aminogruppen im Molekül war natürlich falsch, doch war Kekulé beweglich genug, um die Möglichkeit, daß die Bindung zwischen den aromatischen Kernen auch über die Methylgruppen der Toluidinreste denkbar wäre, immerhin in Erwägung zu ziehen⁶¹⁾. Im gleichen Jahr, in dem Kekulé diesen Formelvorschlag (Abb. 53) veröffentlichte, publizierte Caro zusammen mit seinem damaligen Mitarbeiter James Alfred Wanklyn (1834–1906) eine Reaktion des Ros-

anilins, die bei der Strukturaufklärung der Rosanilin-Formel eine ganz zentrale Rolle spielen sollte: die Rede ist von der Diazotierung des Rosanilins mit Hilfe von salpetriger Säure⁶²⁾. Bei dieser Reaktion bildete sich ein Diazoniumsalz, für das man damals – ohne das dazugehörige Anion anzugeben – die aus heutiger Sicht etwas seltsam anmutende Summenformel $C_{20}H_{10}N_6$ aufstellte; beim Verkochen ließ sich diese Verbindung unter Stickstoffentwicklung dann in Rosolsäure überführen:



Die Beziehungen zwischen dem Rosanilin, einem Aminotriphenylmethanderivat, und der Rosolsäure, einer Verbindung aus der Reihe der Hydroxytriphenylmethanfarbstoffe, wollten Caro und Wanklyn damals durch folgende Formelbilder veranschaulichen⁶³⁾:



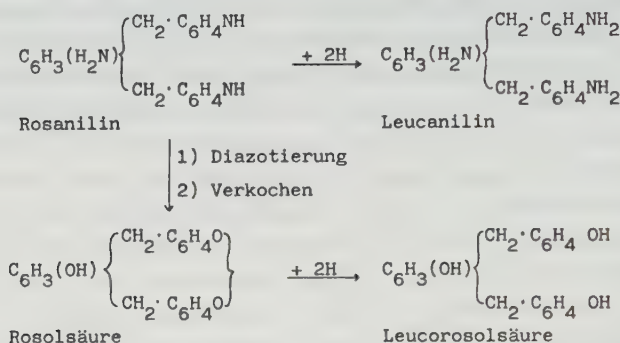
Ganz bewußt wurde den Methyl-Kohlenstoffatomen, die im Falle des Rosanilins aus den Methylgruppen des Toluidins herstammten, im Falle der Rosolsäure dagegen aus den Methylgruppen des Kresols, in diesen Formeln eine wichtige Funktion für den Zusammenhalt des Moleküls zugeschrieben: Caro hatte aus seinen Versuchen nämlich schließen können, "dass beide Substanzen, die Rosolsäure und

das Rosanilin, aromatischen und Fettkörper-Kohlenstoff enthalten und dass deshalb bei der Bildung beider eine Phenylverbindung und ein Fettkörper anwesend sein muss"⁶⁴⁾. Die Erkenntnis, daß der Aufbau eines Triphenylmethangerüsts nur dann gelingt, wenn im Reaktionsgemisch eine Verbindung vorhanden ist, die ein freies, d.h. nicht aromatisch gebundenes C-Atom, enthält (z.B. Oxalsäure, Phosgen, Benzaldehyd, Toluidin, Kresol usw.), war für den weiteren Verlauf der Konstitutionsaufklärung ungeheuer wichtig. Insofern bedeuteten die oben abgebildeten Formeln von Caro und Wanklyn einen großen Fortschritt, selbst wenn sie irrtümlicherweise weiter daran festhielten, daß die Bindung zwischen den Methyl-Kohlenstoffatomen und den drei aromatischen Kernen über den Amino-Stickstoff bewerkstelligt würde. Diese Annahme, die offenbar gemacht wurde, um wiederum Hofmanns Untersuchungsergebnissen Rechnung zu tragen, war ja - und das hätte man auch damals schon merken können und müssen - nicht zu vereinbaren mit der experimentell immer wieder zu beobachtenden Diazotierungsreaktion. Die nämlich konnte nur als Beweis für das Vorhandensein primärer Aminogruppen im Rosanilin interpretiert werden.

Neue Impulse bekam die Diskussion um die richtige Konstitutionsformel der Triphenylmethanfarbstoffe durch eine Arbeit, die Graebe und Caro im Jahre 1873 auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden vorstellten⁶⁵⁾. Obwohl die beiden Chemiker über eine Betrachtung der oben erwähnten Diazotierungsreaktion, die vom Rosanilin zur Rosolsäure führte, in die Problematik eingestiegen waren, bißen sie sich zunächst nicht an der Frage fest, ob man nun im Rosanilin primäre Aminogruppen postulieren müsse oder nicht, sondern hoben einen anderen wichtigen Punkt hervor: Aus der Art, wie sich die Rosolsäure gegenüber Reduktionsmitteln verhielt, glaubte Graebe, die unbestrittene Autorität auf dem Gebiet der Chinon-Chemie, nämlich ableiten zu können, es mit einer chinoiden Verbindung zu tun zu haben. Er war davon überzeugt, daß der Übergang von der farbigen Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ in die farblose Leukorosolsäure $C_{20}H_{18}O_3$ - in der zuletzt genannten Verbindung hatte er die Existenz von drei freien Hydroxylgruppen zweifelsfrei nachweisen können - vergleichbar sei mit dem Übergang vom farbigen Chinon in das farblose Hydrochinon und schrieb:

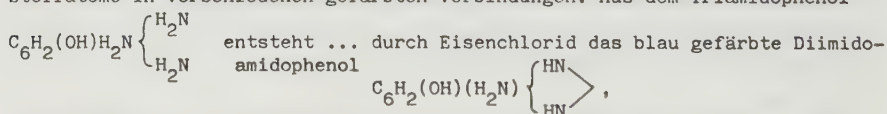
"Wie unten nachgewiesen werden wird, nimmt die Rosolsäure leicht zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine Verbindung, welche zweifellos als eine Trioxyverbindung zu betrachten ist. ... Berücksichtigt man ferner, daß die Rosolsäure gefärbt und die Hydrorosolsäure farblos ist, so erscheint es wohl wahrscheinlich, daß die Rosolsäure nicht gleichfalls eine Trioxyverbindung sein kann, sondern daß man sie wohl richtiger mit den Chinonsäuren, den hydroxylirten Anthrachinonen oder den Phtaleinen zu vergleichen hat."⁶⁶⁾

Unter Verwendung der Peroxidformelschreibweise für Chinone faßten Graebe und Caro die Beziehungen zwischen den verschiedenen Triphenylmethanfarbstoffen und ihren Leukobasen in einer aufschlußreichen Gegenüberstellung so zusammen⁶⁷⁾:

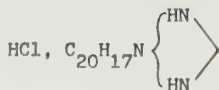


Bemerkenswerterweise hatte Graebe im Verlaufe von Überlegungen, die er über den möglichen Zusammenhang zwischen Struktur und Farbigkeit organischer Verbindungen angestellt hatte – auf diese wichtigen Arbeiten werden wir noch ausführlich zurückkommen –, schon 1868 die Vermutung ausgesprochen, daß die Rosolsäure in die Substanzklasse der Chinone einzuordnen sei. Ein Zitat aus der genannten Abhandlung möge dies belegen:

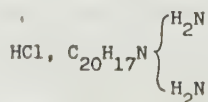
"Auch die Rosolsäure, über deren Constitution wir noch völlig im Unklaren sind, stimmt in ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel ganz mit den Chinonen überein, was auf eine ähnliche Lagerung zweier Sauerstoffatome hinweist. In derselben Weise wie die Sauerstoffatome im Chinon, verhalten sich zwei Stickstoffatome in verschiedenen gefärbten Verbindungen. Aus dem Triamidophenol



indem nach Wegnahme zweier Wasserstoffatome sich zwei Stickstoffatome unter sich verbinden. ... Nach der Beobachtung Hofmann's besteht dieselbe Beziehung zwischen Leucanilin- und Rosanilinsalzen. Wir kennen die Gruppierung der Atome in diesen Verbindungen nicht. Gestützt auf obige Beispiele, scheint es uns nicht unwahrscheinlich, daß auch beim Uebergang von Anilinfarbstoffen in die farblosen Leucanilinverbindungen die beiden hinzutretenden Wasserstoffatome zwei unter sich verbundene Stickstoffatome auseinanderreißen und sich zu denselben hinzuaddieren, wie es folgende Formeln des salzsauren Rosanilins und des salzsauren Leucanilins verdeutlichen.



Salzs. Rosanilin



Salzs. Leucanilin

68)

In moderne Diktion übersetzt, hatte Graebe in dieser für die Geschichte der Farbstofftheorien so ungeheuer wichtigen Abhandlung also im Prinzip schon ausgesprochen, daß der Übergang bestimmter aromatischer Diaminoverbindungen in Chinondiimine durchaus vergleichbar sei mit dem Übergang bestimmter Hydrochinone in Chinone, und daß weiterhin die Farbigkeit der Chinone bzw. Chinondiimine auf das Vorliegen eines analogen Bindungssystems zurückzuführen sei. Diese Assoziation war angesichts der Tatsache, daß die Bindungsverhältnisse in den Triphenylmethanfarbstoffen im Jahre 1868 noch völlig unklar waren, wirklich bemerkenswert. Dadurch, daß Graebe das Stichwort "chinoide Struktur" in die Debatte um die Struktur des Rosanilins und der Rosolsäure eingebracht hatte, gab er der weiteren Diskussion sehr fruchtbare Impulse und Anregungen, die ohne jeden Zweifel in die richtige Richtung wiesen. Somit drückten die Formelreihen, die Graebe und Caro 1873 bei der Wiesbadener Naturforscherversammlung vorstellten, die Beziehungen zwischen Rosanilin, Rosolsäure und den jeweiligen Reduktionsprodukten in mancher Hinsicht recht eingängig aus und hatten außerdem den Vorzug, daß erstmals nicht mehr der Stickstoff als Bindeglied zwischen die drei aromatischen Gruppen gestellt wurde. Allerdings konnte auch ihre Rosanilinformel die Diazotierungsreaktion, die ja eigentlich für das Vorhandensein primärer Aminogruppen sprach, nicht recht erklären, ein Manko, dessen sich Graebe und Caro sehr wohl bewußt waren:

"Die Hauptschwierigkeit in Bezug auf die Wahl der Formel für Rosanilin betrifft die Bildung einer Diazoverbindung. Die ausschließliche Berücksichtigung dieser ⁶⁹⁾Reaction würde die Annahme von drei Amidogruppen wahrscheinlich machen. ..."

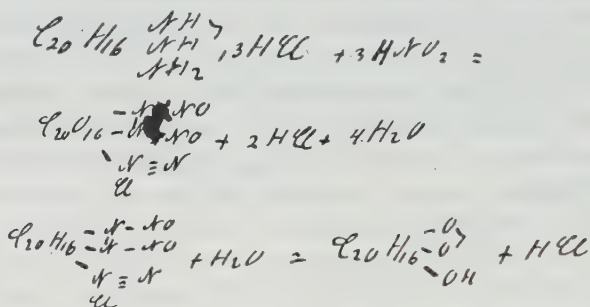
Dieses Problem versuchte nun insbesondere Graebe mit der Annahme zu lösen, daß nicht nur primäre Aminogruppen, sondern eben auch die von ihm im Farbsalz des Rosanilins postulierte "Hydrazobrücke" mit salpetriger Säure reagiert und zwar zu einer N-Nitrosoverbindung, die ihrerseits durch Hydrolyse in das dem Rosanilin analoge Hydroxytriphenylmethanderivat, d.h. die Rosolsäure übergehen sollte. Über den Reaktionsmechanismus spekulierend, schrieb er an Caro:

"Die Biimidoverbindungen mit der Gruppe

- NH
- NH

dürfen nicht den sekundären Basen wie Methylanilin an die Seite gestellt werden, sondern werden sich viel eher wie die primären verhalten, da jedes Stickstoffatom nur mit einem Atom Kohlenstoff verbunden ist. Es geht ja auch das Biimidonaphtol leicht in Naphtochinonsäure über. Es scheint mir nicht gegen

die Griess'schen Reaktionen zu sprechen, daß Biimidoverbindungen Diazoverbindungen liefern, sondern es wird die Reaction in dieser Richtung erweitert. Man kann sich dies in folgenderweise [sic!] vorstellen



70)

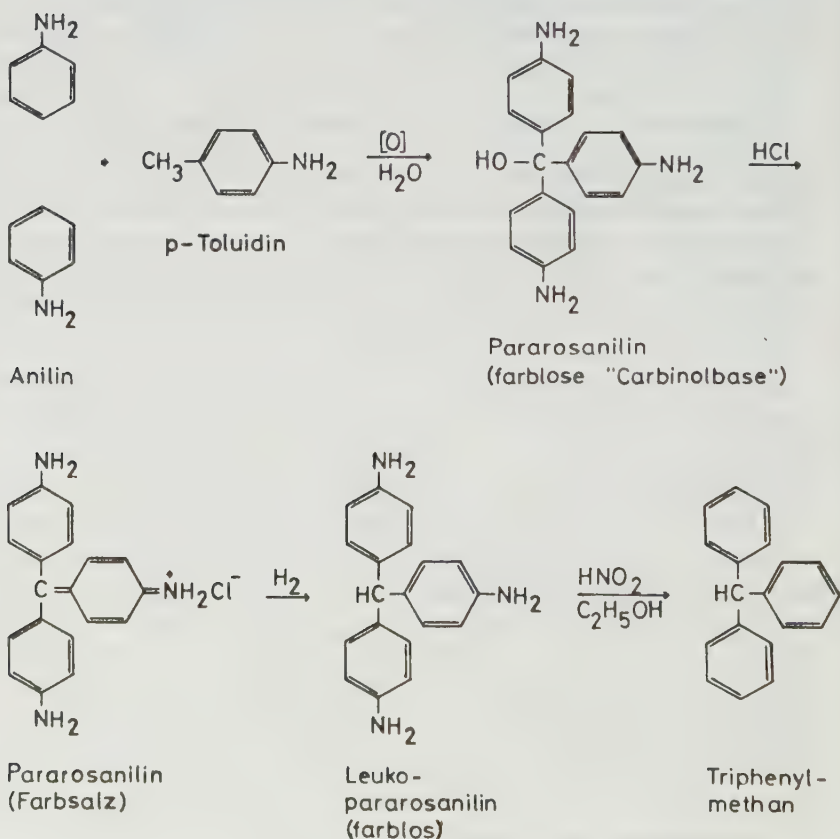
Die von Graebe und Caro veröffentlichten Formelbilder erwiesen sich trotz der oben diskutierten Mängel aber als sehr wertvoll: Sie spiegelten nämlich sehr deutlich die erstmals von diesen beiden Forschern formulierte Meinung wider, daß allen Triphenylmethanfarbstoffen ein mit Hydroxyl- bzw. Aminogruppen substituiertes, gemeinsames Kohlenwasserstoffskelett zugrunde läge und lenkten die weitere Forschung dahin, daß man fortan versuchte, dieses postulierte Kohlenwasserstoffgerüst auch zu isolieren. Zu diesem Zwecke bedienten sich Graebe und Caro des altbewährten Mittels der Zinkstaubreduktion, die, angewandt auf die Rosolsäure, aber leider nicht zur Isolierung eines Kohlenwasserstoffs der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$, sondern lediglich zur Zerstörung des Moleküls führte⁷¹⁾. Es waren die beiden Vettern Emil und Otto Fischer, denen es 1876 dann gelang, durch Diazotierung des Leukanilins und anschließende Behandlung der entstandenen Diazoverbindung in alkoholischer Lösung die Aminogruppen zu eliminieren und zu dem - von Graebe und Caro vergeblich gesuchten - Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ zu gelangen. Nach damaligen akademischen Gepflogenheiten war es allerdings üblich, daß die beiden Fischers vor einer diesbezüglichen Veröffentlichung erst einmal mit der Bitte an Caro herantraten, weiter auf ein Arbeitsgebiet vordringen zu dürfen, das seit langem allgemein als das seinige respektiert wurde. In der Absicht, diese Zustimmung einzuholen, schrieb Emil Fischer deshalb im Mai 1876 an Caro:

"Geehrter Herr Doctor. Durch Mittheilung von Hr. Prof. Baeyer wird Ihnen wahrscheinlich bereits bekannt sein, daß ich in Gemeinschaft mit Hr. Otto Fischer seit einiger Zeit eine Arbeit über die Constitution des Rosanilins u. seiner Derivate unternommen habe. Veranlaßt wurde diese Untersuchung einer-

seits durch die Beobachtung, daß bei der Diazoverbindung des Rosanilins die Bildung der Hydrazinbasen ... in ähnlicher Weise wie bei den einfachen aromatischen Aminen gelingt, andererseits durch Ihre u. Hr. Graebe's letzte Publikation über Rosolsäure. Die in dieser Abhandlung auf Grund der Rosolsäurebildung für das Rosanilin aufgestellte Formel stellt zwar die Beziehungen dieser beiden Körper zu einander in geistreicher und überzeugender Weise dar, giebt indessen nach dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse über die Diazokörper keine genügende Erklärung für die dem Uebergang von einem zum anderen zu Grunde liegenden Reactionen und konnte deshalb für das Rosanilin noch nicht als feststehend betrachtet werden. Durch das Studium der oben erwähnten Hydrazinverbindung glaubten wir Anfangs zur Aufklärung dieser Frage mehr oder weniger beitragen zu können; indessen ließ das Verhalten der aus Rosanilin erhaltenen Base, welche durch ihre Löslichkeit in Säuren und Alkalien als ein Amidophenol charakterisirt ist, bald erkennen, daß der Verlauf der Reaction hier ein complicirter ist und der Rückschluß aus der Zusammensetzung dieser Verbindung auf das Rosanilin selbst, unstatthaft wird. ... Wir würden deshalb hiermit unsere Versuche abgeschlossen haben ..., wenn es uns nicht unterdessen gelegentlich gelungen wäre, einen neuen Gesichtspunkt für die Beurtheilung der Rosanilinfrage zu gewinnen. Aus der Diazoverbindung des Leucanilins erhielten wir nämlich durch Zersetzen mit Alkohol nach einer kürzlich von Liebermann und Scheiding angegebenen, vorzüglichen Methode einen Kohlenwasserstoff in ziemlich erheblicher Menge, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften dazu berechtigen, ihn als die Muttersubstanz der Rosanilingruppe anzusprechen; derselbe hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}$... und ist ... mit keinem der bisher bekannten, ähnlichen Kohlenwasserstoffe identisch. Bei dem Interesse, welches die genauere Kenntniß dieses Körpers für die endgültige Lösung der Rosanilinfrage und damit für die ganze, aromatische Farbstoffchemie bietet, halten wir uns für verpflichtet, den Gegenstand nicht unbeachtet liegen zu lassen, glauben aber zu einer Fortsetzung und etwaigen Verallgemeinerung dieser Versuche, resp. Publication derselben nicht berechtigt zu sein, bevor wir Sie davon benachrichtigt und Ihre freundliche Erlaubniß eingeholt haben."⁷²⁾

Als Caro dieser Bitte entsprach und die weitere Bearbeitung des spannenden Gebietes den beiden Fischers überließ, dürfte er wohl auch bedacht haben, daß auf entscheidende Erfolge von seiten Graebes, der im Winter 1875/76 einem Nervenzusammenbruch erlegen war und sich von diesem erst 1878 wieder erholt haben sollte, bis auf weiteres nicht zu rechnen sei. So gelang den Vettern Emil und Otto Fischer der Einstieg und der Durchbruch auf dem Gebiet der Triphenylmethanfarbstoffe also gerade in den Jahren, in denen Graebe sich aus Gesundheitsgründen von jeglicher Laborarbeit und natürlich auch von allen weiteren Fuchsin-Untersuchungen zurückgezogen hatte. Die Beiträge, mit denen die beiden Baeyer-Schüler die Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe endgültig aufklärten, können hier nur ganz cursorisch gestreift werden: Für sie bestand die wichtigste Aufgabe natürlich darin, jenen unbekannten Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ zu identifizieren, den sie 1876 aus dem Leukanilin hatten gewinnen können und als "Muttersubstanz der Rosanilingruppe" ansprachen. Da sie bei der Überführung des Leukanilins in den bewußten Kohlenwasserstoff seinerzeit von ganz gewöhnlichem Handelsfuchsin ausgegangen waren, dieses aber, wie der französische Chemiker Auguste Rosenstiehl (1839-1916) schon im Jahre 1869 herausgefunden

den hatte, immer ein **Gemisch** mehrerer isomerer Rosaniline war⁷³⁾, meinten die beiden Vettern zuerst einmal nachweisen zu müssen, daß auch die **reinen**, aus Anilin und verschiedenen Toluidinen gewonnenen Rosanilin-Farbstoffe denselben Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ lieferten, wenn man sie dem oben beschriebenen Diazotierungs-/Verkochungs-Procedere unterwarf. Ihre solchermaßen projektierten Reihenuntersuchungen begannen sie mit einem Studium des Leukopararosanilins, das sie aus Anilin und vollständig sauberem p-Toluidin eigens synthetisiert hatten:



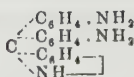
Als sie nun die Leukoverbindung des Pararosanilins diazotierten und verkochten, stießen sie allen Erwartungen zum Trotz aber nicht auf den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$, sondern auf einen solchen der Summenformel $C_{19}H_{16}$, der, wie sie zeigen konnten, mit dem 1872 von Kekulé und Antoine Franchimont (1844-1919) beschriebenen Triphenylmethan identisch war⁷⁴⁾. Aus diesem Ergebnis wiederum ließ sich folgern, daß der schon im Jahre 1876 erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ nichts anderes sein konnte als ein methylsubstituiertes Triphenylmethan, mit anderen Worten: ein "Toluyldiphenylmethan". Zur Stütze der Behauptung, daß das Triphenylmethan als Stammkohlenwasserstoff des Pararosanilins und damit auch der Pararosaninsäure zu betrachten sei, führten die beiden Vettern jedenfalls unwiderlegbare Experimentalbefunde an: Ihnen war nämlich nicht nur die oben skizzierte Abbaureaktion geglückt, sondern auch die entsprechende Rückreaktion, d.h. die vom Triphenylmethan ausgehende Synthese des Pararosanilins; gleichermaßen hatten sie aus einem bezüglich der Stellung der Methylgruppe nicht näher definierten "Toluyldiphenylmethan" durch geeignete Reaktionsschritte ein Rosanilin gewinnen können, das sich vom Pararosanilin offensichtlich nur durch eine zusätzliche Methylgruppe unterschied. Nun ließ sich beweisen, daß diese beiden Farbbasen, das Rosanilin und das Pararosanilin, immer auch im gewöhnlichen Handelsfuchsin vorhanden waren, das somit nicht nur, wie von Rosenstiehl seinerzeit behauptet, ein Gemisch verschiedener Isomere war, sondern auch homologe Verbindungen enthielt. All diese Zusammenhänge sprach Emil Fischer in einem auszugsweise wiedergegebenen Brief an, den er im Januar 1878 an Heinrich Caro geschrieben hatte:

"Geehrter Herr Doctor. Das bei unserem letzten Zusammensein Ihnen gegebene Versprechen, Sie von etwaigen Resultaten der Rosanilinarbeit zu benachrichtigen, kann ich jetzt vollgültig einlösen und damit meinen nochmaligen besten Dank für Ihre so freundliche und erfolgreiche Unterstützung unserer Untersuchung bekräftigen. Die Rosanilinfrage ist jetzt im Großen und Ganzen erledigt und zwar in einem allen Erwartungen entgegengesetzten Sinne. Der aus Paraleucanilin entstehende Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem von Kekulé und Franchimont entdeckten Triphenylmethan und der früher erhaltene, bei 58° schmelzende ein Methylderivat des letzteren, mithin Diphenyltolylmethan. Durch Untersuchung der Oxydationsproducte haben wir dies sicher nachgewiesen. Umgekehrt läßt sich aus beiden Kohlenwasserstoffen ... Rosanilin gewinnen. ... Für die Technik sind diese Resultate nach meiner Ansicht direct nicht von Bedeutung, da die Gewinnung des Triphenylmethans und seines Homologen, selbst nach dem neuerdings von Friedel & Crafts angegebenen, eleganten Verfahren ziemlich mühsam und kostspielig ist. Und selbst wenn man die Kohlenwasserstoffe fertig gebildet im Theer vorfinden sollte, womit wir augenblicklich beschäftigt sind, so würde die praktische Verwerthung unseres Verfahrens voraussichtlich an den Schwierigkeiten der Nitrirung und Amidirung scheitern. ... Um so größer scheint mir dagegen die Tragweite unserer Resultate in theoretischer Beziehung."⁷⁵⁾

Trotz dieser Erkenntnisse hielt die Debatte um die richtige Strukturformel des Rosanilins bzw. Pararosanilins und der sich davon ableitenden Verbindungen aber noch einige Jahre an. Seit 1878 beteiligte sich auch der mittlerweile genesene Graebe wieder an den einschlägigen Fachdiskussionen⁷⁶⁾. Sein wichtigster Beitrag bestand in dem nochmaligen Hinweis, daß es unzulässig sei, im Farbsalz des Rosanilins bzw. Pararosanilins drei primäre Aminogruppen anzunehmen. Vielmehr könne man, so argumentierte Graebe, die Farbsalzbildung nur so interpretieren, daß "nicht alle Stickstoffatome die selbe chemische Rolle spielten"⁷⁷⁾, was im Klartext nichts anderes hieß, als daß er im Rosanilin bzw. Pararosanilin von der Existenz zweier Amino- und einer Iminogruppe ausging, in den entsprechenden Sauerstoffanaloga Rosolsäure bzw. Aurin dagegen von zwei Hydroxyl- und einer Ketogruppe. Diese Beziehungen verdeutlichte er folgendermaßen:

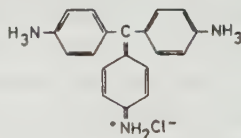
Graebes Strukturformeln (1876)

Heutige Strukturformeln

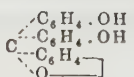


Pararosanilin

Aus: **Caro/Graebe** (1878b), S. 1119.

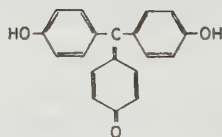


Pararosanilin



Aurin (Pararosolsäure)

Aus: **Caro/Graebe** (1878b), S. 1119.

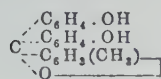


Aurin (Pararosolsäure)

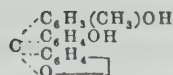
Graebes Formeln zeigten die Bindungsbeziehungen in den Triphenylmethanfarbstoffen im Prinzip schon richtig auf, krankten aber noch daran, daß die exakte Position der Hydroxyl-, Amino- und auch der Methylsubstituenten zu jener Zeit noch nicht bestimmt war und auch die chinoide Struktur, die erst 1888 von Rudolf Nietzki (1847-1917) klar formuliert wurde, nur vage zum Ausdruck kam⁷⁸⁾. Die daraus resultierende Unsicherheit ist besonders gut an den Formeln zu erkennen, die Graebe für Rosanilin und Rosolsäure anbot, also für jene Verbindungen, die sich vom Pararosanilin und vom Aurin nur durch eine zusätzliche Methylgruppe unterschieden. So konnte Graebe im Jahre 1878 nicht mehr tun, als die folgenden beiden Formulierungsvorschläge für die Rosolsäure zur Diskussion zu stellen, wobei die Frage, welche dieser Strukturformeln wohl die richtige sei, vorerst noch offen bleiben mußte:

Graebes Strukturformeln (1878)

Heutige Strukturformel

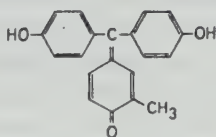


oder



Rosolsäure

Aus: Caro/Graebe (1878b), S. 1119.



Rosolsäure

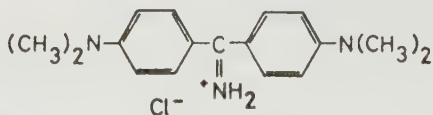
Da die weiteren Erkenntnisschritte, die nach und nach zur vollständigen Strukturaufklärung der verschiedenen Triphenylmethanfarbstoffe führten, weniger Graebes Beiträgen zu verdanken waren, sondern im wesentlichen denen der Chemiker Emil und Otto Fischer, wollen wir, um hier den Exkurs in das Lebenswerk der Fischers nicht weiter ausdehnen zu müssen, auf die Schilderung weiterer Details verzichten⁷⁹⁾. Zusammenfassend gilt es festzuhalten, daß Graebes Arbeiten über die Triphenylmethanfarbstoffe in seinem Gesamtoeuvre natürlich nicht isoliert dastanden, sondern unmittelbar verknüpft waren mit seinen Arbeiten über eine nah verwandte Farbstoffgruppe, die Diphenylmethanfarbstoffe. Obwohl diese Untersuchungen nicht in Königsberg, sondern erst später, in Genf, entstanden, ist es aus didaktischen Gründen sinnvoll, sie an dieser Stelle zu besprechen.

11.2.1.1. Arbeiten über die Diphenylmethanfarbstoffe

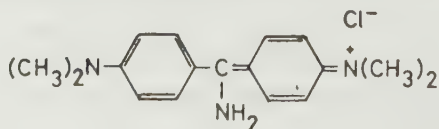
Zu der zahlenmäßig relativ kleinen Gruppe der Diphenylmethanfarbstoffe zählen vor allem die Auramine, d.h. die Salze des substituierten 4,4'-Diaminobenzophenons. Mit letzteren hatte sich Graebe in den Jahren zwischen 1885 und 1902 auf ausdrücklichen Wunsch der Industriechemiker Heinrich Caro und Alfred Kern (1850-1893) sehr intensiv beschäftigt, wobei der Hintergrund, vor dem dieser "Industrie-Forschungsauftrag" an Graebe herangetragen wurde, nicht uninteressant ist: Obwohl Caro und Kern bei zwei miteinander konkurrierenden Teerfarbenfabriken beschäftigt waren – der eine bei der BASF in Ludwigshafen, der andere bei Bindschedler & Busch in Basel –, hatten sie sich 1883 nämlich zu

einer Gemeinschaftsarbeit über Phosgenfarbstoffe entschlossen, ein Gebiet, auf dem Kern einige grundlegende Erfindungen geglückt waren: diese sollten nun von der BASF und der Firma Bindschedler & Busch gemeinsam weiterentwickelt und verwertet werden⁸⁰⁾. Im Dezember 1883, etwa ein halbes Jahr nachdem man diese Kooperation vertraglich besiegelt hatte, gelangte Kern durch Erhitzen von Michlers Keton, Zinkchlorid und Salmiak zu einem ganz reinen, gelben Farbstoff, dem Auramin. Nachdem Caro die Synthese noch etwas verbessert hatte – man ahnt vielleicht schon, welchen Konfliktstoff dieser Umstand bei den später auftretenden Prioritätsstreitigkeiten zwischen Caro und Kern abgab –, ging der vielseitig verwendbare Farbstoff, der Jahrzehnte hindurch einer der ganz großen Verkaufsschlager blieb, 1884 in die Produktion⁸¹⁾. Unbefriedigend war allerdings, daß man zu diesem Zeitpunkt die exakte Strukturformel des Auramins noch nicht ermittelt hatte. Aufgrund der Bildungsreaktion gab es lediglich Spekulationen, welche besagten, daß es sich dabei um ein Diphenylmethanderivat handeln könne. Das zu überprüfen, war nun Graebes Aufgabe, der im Zusammenhang mit seinen Triphenylmethan-Farbstoffuntersuchungen ja schon gelegentlich mit Abkömmlingen des Diphenylmethans zu tun gehabt hatte⁸²⁾.

Graebes Auraminuntersuchungen, auf die die Briefdokumente im zweiten Band dieser Arbeit verschiedene Male Bezug nehmen, spielten für Wissenschaft und Industrie gleichermaßen eine wichtige Rolle: Im Hinblick auf die wissenschaftliche Chemie waren sie hauptsächlich wegen der Diskussion bedeutsam, die sie in Fachkreisen über die Frage auslösten, welche chromophore Gruppe wohl für die Farbigkeit des Auramins verantwortlich zu machen sei: Während Graebe in seiner 1887 veröffentlichten Strukturformel⁸³⁾ von der Existenz einer Iminogruppe ausging,



postulierte A. Stock im Jahre 1893 eine chinoide Formulierung⁸⁴⁾:



Damit waren zwei Alternativen zur Debatte gestellt, die unter den Farbstoffchemikern jahrelang heftig umstritten waren, bevor man zu der Erkenntnis gelangte, daß man ein Scheinproblem diskutierte: In Wirklichkeit sind die beiden oben wiedergegebenen Formeln natürlich mesomere Grenzstrukturen, die ein- und dasselbe Kation beschreiben. Wie man an diesem Beispiel sieht, war mit der Konstitutionsaufklärung der Tri- und Diphenylmethanfarbstoffe die systematische Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution also aufs engste verbunden. Die Bemühungen um die Entwicklung einer Farbstofftheorie waren wohl der deutlichste Ausdruck für den Versuch, die Chemie organischer Farbstoffe wissenschaftlich zu fundieren; dazu trug Graebe – und das ist gemeinhin fast unbekannt – mit grundlegenden Arbeiten bei. Seine Publikationen zur Farbstofftheorie sind so wichtig, daß wir darauf in einem späteren Kapitel aber noch einmal eigens zurückkommen werden⁸⁵⁾.

Wenn man nun die Bedeutung bewerten will, die die Graebeschen Auraminuntersuchungen für die chemische Industrie hatten, so gilt es mehr zu berücksichtigen als die bloße Tatsache, daß das Wissen um die exakte Strukturformel natürlich eine unabdingbare Voraussetzung war für jede Farbstoffproduktion, die nach wissenschaftlichen Prinzipien funktionieren sollte. Abgesehen davon hatten Graebes Arbeiten sicher noch in einer anderen Hinsicht Bedeutung: Für die BASF war es vor dem Hintergrund der Patentprozesse, die sie um ihre Auraminpatente meinte führen zu müssen, nämlich ein unschätzbarer Vorteil, daß sie sich mit der Person Graebes zugleich einen Kenner der Diphenylmethanchemie als Berater verpflichtet hatte. Schon 1887⁸⁶⁾ und nochmals 1893⁸⁷⁾ sah sich die BASF bei einem derartigen Patentprozeß genötigt, einen Gutachter beizubringen, der bereit und fachlich in der Lage war, die Entdeckungsgeschichte des Auramins glaubwürdig so darzustellen, daß die BASF mit Hilfe dieses Gutachtens einen Prioritätsanspruch gegenüber anderen Parteien – in diesem Falle gegenüber den Basler Firmen Geigy sowie bezeichnenderweise gegenüber der neuen, von Kern begründeten Firma Kern & Sandoz⁸⁸⁾ – ableiten konnte. Natürlich lag es nahe, Graebe um die benötigte Expertise zu bitten. Aus zwei Briefen, die Heinrich Caro in dieser Sache an Graebe schrieb, wissen wir relativ genau, wie sehr der Gutachter, d.h. also Graebe, von seinem Auftraggeber, d.h. von Caro und damit indirekt von der BASF, gegängelt wurde⁸⁹⁾. Caro gab in den erwähnten beiden Schreiben nämlich sehr präzise an, worauf es ihm in dem angeforderten Artikel über die Geschichte des Auramins ankäme, wobei er sogar soweit ging, einzelne, ihm wichtig erscheinende Zusammenhänge vorzuformulieren. So heißt es in einem an Graebe gerichteten Brief vom 28.3.1887:

"Lieber Herr Professor! Mit herzlichem Dank für Ihre freundliche und schnelle Zusage, betreffs der Veröffentlichung eines kurzen Artikels über Auramin in einer französischen Zeitschrift, sende ich Ihnen einliegend die Patentschriften 27189 u. 29060, auf welche Sie wohl zunächst Bezug nehmen müssen. ... Ferner füge ich unsere Patentschriften No. 26016 und 27032 bei, um Ihre Kenntniß der auf die historische Entwicklung der Phosgen-Farbstoff-Industrie bezüglichen Patente zu vervollständigen. ... Sodann sende ich Ihnen die wörtlich genaue Abschrift eines Briefes von mir an Dr. Kern, in welchem Sie in klarster und unzweideutigster Weise den wahren Hergang bei der Begründung der Industrie ersehen werden, aus welcher das Auramin hervorgegangen ist. In diesem Briefe - welcher meine Correspondenz mit Hr. Dr. Kern geschlossen hat, und von demselben bis heute unbeantwortet geblieben ist - habe ich mich bemüht, in streng gerechter und unparteiischer Weise für alle kommenden Eventualitäten den Antheil des Hr. Dr. Kern, sowie auch den unsres Geschäftes [d.h. der BASF] und den meinigen, an der Begründung der Phosgenfarbenindustrie festzustellen. ... Bezüglich des Auramin's, welches in diesem Briefe nur flüchtig erwähnt ist, würde es m.E. genügen, wenn Sie in Ihrer demnächstigen Veröffentlichung ... kurz angeben, daß dieser Farbstoff eine weitere Frucht der durch die gemeinschaftliche Arbeit der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel ... und der Badischen Anilin & Soda Fabrik im Jahr 1883 begründeten Phosgenfarben-Industrie ist. Die letztere ist ihrerseits wiederum das technische Resultat der wissenschaftlichen Forschungen, welche zur Erkenntniß der Constitution des Rosanilins und der Rosanilingruppe in den Jahren 1876-1878 geführt hatten. Nachdem das Triphenylmethan als Muttersubstanz dieser Gruppe erkannt war, dienten die bekannten Synthesen dieses Kohlenwasserstoffs als Richtschnur für die Versuche zum Aufbau seiner farbigen Derivate. ... In das praktische Leben sind diese Bestrebungen aber erst durch die Vereinigung der Basler Fabrik mit der Badischen Anilin & Soda Fabrik und durch die Auffindung des auf unsere d.h. Graebe und Caros alte Aurinsynthese aus Dioxibenzophenon gegründeten Ketonchloridverfahrens getreten. Bei diesen Versuchen beobachtete ich d.h. Caro zuerst die Bildung der Auramine" ⁹⁰⁾

Für unsere Belange ist nun nicht der entscheidende und wohl objektiv auch kaum mehr rekonstruierbare Punkt, ob Caro der Wahrheit etwas Gewalt angetan hatte, als er seinen Anteil an der Auraminsynthese so darstellte, wie er es Graebe gegenüber tat, oder ob Kern später nicht doch zu Recht behauptete, man hätte seine Verdienste zu schmälern gesucht. Wichtig ist dagegen die Feststellung, daß Graebe den gewünschten Auramin-Artikel ganz in dem Sinne abfaßte, den Caro ihm mehr oder weniger vordiktiert hatte ⁹¹⁾. Daß eine chemische Fabrik die von ihr bestellten Gutachter in der Art gängeln konnte, wie dies im Falle von Graebes Auramin-Expertise seitens der BASF versucht worden war, ist jedenfalls eine Auswirkung des Abhängigkeitsverhältnisses, in das ein Hochschullehrer sich - gewissen Vorteilen zuliebe - begeben hatte, wenn er auf ein Bündnis mit der Industrie eingegangen war.

11.2.2. Graebes Arbeiten Über die Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers

Graebe beschäftigte sich in seiner Königsberger Zeit nicht nur mit der Strukturaufklärung der Rosanilinfarbstoffe, sondern gleichzeitig noch mit einem anderen Themenkomplex: der Charakterisierung bestimmter Verbindungen aus den hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers. Wie an der beeindruckenden Zahl seiner einschlägigen Veröffentlichungen erkennbar ist, widmete Graebe diesem seinerzeit hochaktuellen Arbeitsgebiet gerade in den Jahren zwischen 1870 und 1875 sogar weit mehr Zeit als etwa seinen Untersuchungen über die Triphenylmethanderivate.

Die ersten wissenschaftlich-chemischen Untersuchungen über die Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers, jenes zunächst nur als lästig empfundenen Nebenproduktes der Leuchtgas- und Koksgewinnung, datieren aus den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts und sind vor allem mit den Namen Auguste Laurents und Friedlieb Ferdinand Runge verknüpft⁹²⁾. Während Runge noch vergeblich versucht hatte, breitere Anwendungs- und Verwertungsmöglichkeiten für die riesigen Mengen an Gasteer aufzufinden bzw. durchzusetzen, ergab sich mit der Entdeckung und industriellen Synthese der ersten Anilinfarbstoffe in den 1850er Jahren ganz von selbst eine Lösung dieses immer dringlicher werdenden Problems: Perkins Mauvein-Synthese hatte Chemikern und Kokerei-Besitzern gleichermaßen klar gemacht, daß der zuvor achtlos weggeworfene Teer in Wirklichkeit eine Fundgrube sehr wertvoller Substanzen war und somit eine Aufarbeitung, d.h. eine Destillation, lohnte. Die jahrzehntelang gängige Bezeichnung "Teerfarben" bringt ja bereits zum Ausdruck, welche wichtige Rolle die Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers als Edukte in der aufstrebenden Farbstoffindustrie spielten. Da die Synthese der ersten Anilinfarbstoffe lediglich solche Aromaten erforderte, die bei der Steinkohlenteerdestillation schon mit den ersten Fraktionen übergingen, bestand zunächst aber noch kein unmittelbarer Anlaß, sich um eine nähere Untersuchung der höher siedenden Fraktionen oder gar um eine Analyse des Destillationsrückstandes, des Pechs, zu bemühen. Das änderte sich erst, nachdem die Graebe-Liebermannsche Alizarinsynthese im Jahre 1868 klar gemacht hatte, daß auch das "Anthracen- oder Grünöl", die letzte, zwischen 280 und 400°C Übergangende Steinkohlenteerfraktion, ein für industrielle Zwecke sehr brauchbares Rohstoffgemisch war. Dieses "Anthracenöl" wurde von den Teerdestillateuren nun nicht als solches in den Handel gebracht; an die Farbenfabriken verkauft wurde lediglich das "Rohanthracen", eine grünlich-gelbe Masse, die nach mehrtägigem Stehen von selbst aus dem "Anthracenöl"

auskristallisierte und durch Abpressen, Abnutschen oder Schleudern weitgehend von den öligen Beimengungen befreit wurde⁹³⁾. Das "Rohanthracen" war nun seinerseits wiederum ein Vielstoffgemisch, das nur zu etwa 40% aus reinem Anthracen bestand, des weiteren aber noch diverse andere Aromaten und Heteroaromaten enthielt, namentlich Carbazol, Phenanthren, Acridin, Acenaphthen, Fluoren, Diphenyl, Chrysen, verschiedene phenolische Verbindungen, alkylierte Anthracene usw. Um hinlänglich reines Anthracen für die Alizarinfabrikation zu gewinnen, mußten die Teerfarbenfabriken das von den Steinkohlenteerdestillationen angelieferte "Rohanthracen" also erst einem eigenen Aufbereitungs- und Anreicherungsprozeß unterziehen⁹⁴⁾, in dessen Verlauf etliche der oben erwähnten, damals aber noch unbekannten Bestandteile des Steinkohlenteers erst entdeckt wurden. Hier wie in anderen Fällen hatte Graebe die Anregung, sich überhaupt mit gewissen Teerinhaltsstoffen zu beschäftigen, ganz unmittelbar seinen Kontakten zu den BASF-Chemikern Heinrich Caro, Carl Glaser und Heinrich Brunck (1847-1911) zu verdanken, denen sehr an einer wissenschaftlichen Untersuchung der bei der Reinigung des Rohanthracens anfallenden Rückstände gelegen war. Da die täglichen Aufgaben in der Farbenfabrik aber keinem der drei Industriechemiker genügend Zeit für entsprechende Analysen ließ, wandten sie sich mit diesem Anliegen an Carl Graebe, der seine Mitarbeit und Unterstützung gerne zusagte und versicherte:

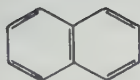
"Wie ich Ihnen schon persönlich mittheilte, bin ich gerne bereit, Substanzen, über deren Zusammensetzung Sie Aufschluß haben wollen, zu analysiren."⁹⁵⁾

Wie die nebenstehende Tabelle (Abb. 54) ausweist, beschäftigte sich Graebe, der gemeinhin als Mitentdecker des Acridins (1870), Carbazols (1871), Phenanthrens (1872) und Phenyl-naphthylcarbazols (1879) gilt, seit 1871 mit einer ganzen Reihe von Inhaltsstoffen des Steinkohlenteers, zu deren Charakterisierung, Strukturaufklärung und Synthese er viele wertvolle Beiträge lieferte; diese Abhandlungen im einzelnen vorzustellen, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, so daß wir uns hier auf die Diskussion einiger weniger beschränken wollen.

11.2.2.1. Das Carbazol

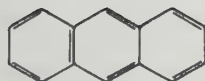
Ein Kernproblem bei der Reinigung des "Rohanthracens" war die Entfernung des reichlich, d.h. zu etwa 22% vorhandenen Carbazols. Bei der BASF benutzte man dazu seinerzeit ein chemisches, heute allerdings längst unwirtschaftlich gewordenen Abtrennungsverfahren, das der Engländer William Henry Perkin in seiner Teerfarbenfabrik in Greenford Green entwickelt und dem BASF-Chemiker Hein-

Abb. 54: Steinkohlenteer-inhaltsstoffe, die von Graebe untersucht bzw. (mit)entdeckt wurden.



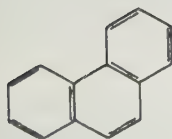
Naphthalin

1819 von A. Garden und J. Kidd im Steinkohlenteer entdeckt, dessen mengenmäßig bedeutendste Einzelkomponente Naphthalin ist. Die 1866 zuerst von E. Erlenmeyer ausgesprochene Ansicht, daß das Naphthalin aus zwei Benzolkernen mit gemeinschaftlichen C-Atomen zusammengesetzt sei, wurde 1868 durch einen von C. Graebe durchgeführten Strukturbeweis bestätigt.



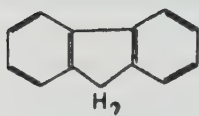
Anthracen

1832 von J.B. Dumas und A. Laurent im Steinkohlenteer entdeckt (Name von gr. $\alpha\nu\theta\rho\alpha\varsigma$ = Kohle). 1862 von Th. Anderson näher untersucht. Wurde von C. Graebe und C. Liebermann erhalten, als sie 1868 Alizarin über Zn-Staub destillierten. Beide schrieben dem Anthracen ursprünglich die Strukturformel zu, die wir heute dem Phenanthren geben. Daß im Anthracen die Benzolringe aber linear kondensiert sind, ergab sich schließlich aus gewissen Anthrachinon- und Anthracensynthesen.

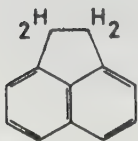


Phenanthren

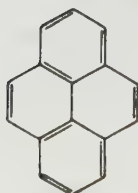
1872 unabhängig und gleichzeitig von C. Graebe und C. Glaser sowie von R. Fittig und E. Ostermeyer im Steinkohlenteer entdeckt. Nach dem Naphthalin der mengenmäßig wichtigste Inhaltsstoff des Steinkohlenteers. Name leitet sich davon ab, daß der Kohlenwasserstoff eine Diphenylgruppierung enthält und mit dem Anthracen isomer ist. C. Graebe fand mehrere "pyrogene" Phenanthrensynthesen.



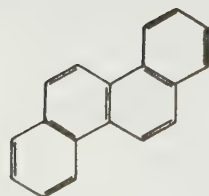
Fluoren



Acenaphthen



Pyren



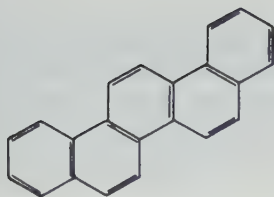
Chrysen

1867 zusammen mit Acenaphthen von M. Berthelot im Steinkohlenteer entdeckt. Von C. Graebe, R. Fittig und anderen synthetisch auf verschiedenen Wegen dargestellt, von Graebe im Jahre 1874 z.B. durch Durchleiten von Diphenylmethan durch ein glühendes Rohr oder durch Erhitzen von Diphenylenketon mit Iodwasserstoffsäure und Phosphor.

1867 von M. Berthelot im Steinkohlenteer entdeckt. C. Graebe beschäftigte sich besonders im Jahre 1893 mit diesem Kohlenwasserstoff und dem sich davon ableitenden Acenaphthylen, das zu etwa 2% im Steinkohlen-Hochtemperaturteer enthalten ist.

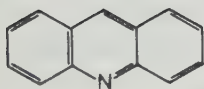
Wurde in unreiner Form zusammen mit dem Chrysen schon 1837 von A. Laurent im Teer entdeckt. Das für die ersten Untersuchungen verwendete Produkt stammte aus einem rußigen Niederschlag (Stuppfett), der als Nebenprodukt bei einem älteren Verfahren zur Quecksilbergewinnung aus Zinnober anfiel. Name von gr. $\pi\rho\upsilon\pi$ = Feuer. Wurde in reiner Form 1871 erstmals von C. Graebe aus der letzten bei der Steinkohlenteerdestillation übergehenden Fraktion gewonnen. Struktur 1887 von E. Bamberger und M. Philip aufgeklärt.

1817 von P.J. Robiquet und J.J. Colin bei der Destillation des Bernsteins entdeckt; 1837 von A. Laurent aus Teer isoliert. Der Name leitet sich von gr. $\chi\rho\upsilon\sigma\omicron\upsilon\varsigma$ = goldfarben ab und bezeichnet eigentlich zutreffend nur verunreinigtes Chrysen, da die Reinsubstanz farblos ist. C. Graebe und sein Mitarbeiter H. Bungener fanden 1879 eine Chrysensynthese, indem sie "Benzyl-naphthylmethan" durch eine glühende Röhre leiteten. Graebe versuchte 1896 auch eine Strukturaufklärung.



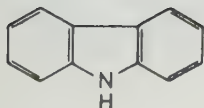
Picen

Wurde 1880 von O. Burg im Braunkohlenteer gefunden und 1881 von C. Graebe in den Rückständen nachgewiesen, die bei der Rektifikation des kalifornischen Petroleums übrig blieben.



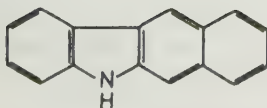
Acridin

1870 von C. Graebe und H. Caro im Steinkohlenteer entdeckt. Name wegen der Jucken und Niesreiz verursachenden Wirkung des Acridins von lat. acriter = scharf, bei-Bend. 1883 von C. Riedel bzw. A. Bernthsen und F. Bender als Dibenzopyridin erkannt.



Carbazol

1871 von C. Graebe und C. Glaser im Steinkohlenteer entdeckt. Name nach der Elementaranalyse, die ergeben hatte, daß die neue Substanz, die sich wie eine Kohlenwasserstoff verhielt (daher "carb-"), in Wirklichkeit aber stickstoffhaltig war, (daher "azo-"). C. Graebe fand mehrere Bildungsaktionen für Carbazol, z.B. beim Überleiten von Diphenylamin- oder Anilindämpfen durch ein glühendes Rohr.



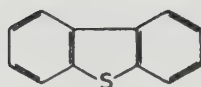
Phenyl-naphthylcarbazol

Ursprünglich von dem BASF-Chemiker H. Brunck im Steinkohlenteer entdeckt, doch auf dessen Bitte 1879 von C. Graebe und W. Knecht untersucht und in seiner Struktur aufgeklärt. 1879 gelang Graebe auch eine Synthese dieser Substanz, indem er β -Naphthylphenylamin durch ein glühendes Rohr leitete.



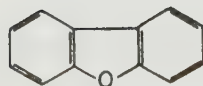
Diphenyl

1862 von R. Fittig bei der Reaktion von Brombenzol mit metallischem Natrium entdeckt und 1875 von E. Büchner im Steinkohlenteer nachgewiesen. Geeignete substituierte Diphenylderivate wurden von C. Graebe mehrfach als Edukt für "pyrogene" Aromaten- und Heteroaromaten-Synthesen eingesetzt.



Diphenylsulfid

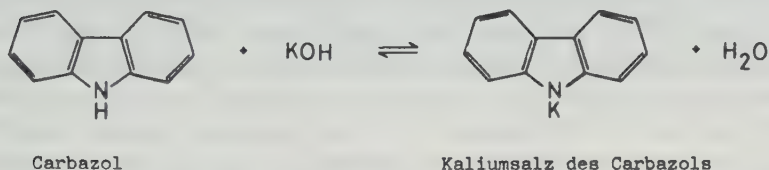
Wurde 1870 von J. Stenhouse und 1874 von C. Graebe beim wiederholten Durchleiten von Phenylsulfid durch ein rotglühendes Rohr erhalten.



Diphenylenoxid

Wurde 1866 erstmals von C. Lesimple synthetisiert, von W. Hoffmeister in seiner Konstitution erkannt und von G. Kraemer und R. Weissgerber 1901 als mengenmäßig wichtigster Sauerstoff-Heterocyclus im Steinkohlenteer nachgewiesen. Graebe synthetisierte es 1874, indem er Phenol über Bleioxid destillierte.

rich Caro im Zuge des 1870 verabredeten, gegenseitigen Erfahrungsaustausches mitgeteilt hatte⁹⁶⁾. Bei dieser zwar kostspieligen, dafür aber sehr wirksamen Methode wurde das "Rohanthracen" durch Destillation über Kaliumhydroxid gereinigt, d.h. also durch eine Operation, die speziell das Carbazol in das entsprechende, im Destillationsrückstand verbleibende Kalisalz überführte:



Aus dem Kalisalz ließ sich das freie Carbazol dann durch Hydrolyse wiederum sehr leicht zurückgewinnen. Eine solchermaßen erhaltene Carbazolprobe schickte Glaser nun zwecks genauerer Charakterisierung an Graebe, der seinerseits – als Beweis für die Wirksamkeit der Perkinschen Methode sei das ausdrücklich betont – ganz Überrascht war vom Reinheitsgrad der neuen, noch unbekannten Verbindung:

"Sehr erstaunt & erfreut war ich über die Reinheit der Substanz; ich habe bei verschiedenen Crystallisationen keine Aenderung des Schmelzpunkts beobachten können. Auch der Siedepunkt ist wunderbar constant; ich habe ihn bei 238° beobachtet."⁹⁷⁾

Zuerst aber mußte man sich einmal auf einen einigermaßen charakteristischen Namen für die neue Verbindung einigen, was zu einer Zeit, in der es eine systematisch-rationelle Nomenklatur in der organischen Chemie noch nicht gab, mehr Überlegungen kostete als man zunächst vermuten würde⁹⁸⁾. Graebe hatte die ihm Überlassene Substanz zu Ehren dessen, der sie eigentlich entdeckt und erstmals aus dem Steinkohlenteer isoliert hatte, provisorisch "Glaserin" getauft⁹⁹⁾. Als dann aber die Summenformel feststand – sie wurde im Mai 1871 richtig als C₁₂H₉N ermittelt¹⁰⁰⁾ –, schien ein etwas aussagekräftigerer Name angebrachter zu sein: Graebe wollte insbesondere "den Stickstoffgehalt der Verbindung einerseits & den Umstand, daß sie ganz den Character eines Kohlenwasserstoffes hat"¹⁰¹⁾, gleich im Namen der neuen Substanz ausgedrückt wissen. Nachdem Bezeichnungen wie "Anthrazot", "Azocarben", "Carbazot" und "Carbazen"¹⁰²⁾ in der Diskussion waren, einigte man sich schließlich auf "Carbazol", wobei die Silben "carb-" bzw. "azo-" genau jene Strukturelemente bezeichnen sollten, die Graebe als besonders typisch empfand und auch in einem Brief an Liebermann hervorgehoben hatte:

"Glaser sandte mir einen neuen dem Anthracen sehr ähnlichen^[9], aber bei 238° schmelzenden Kohlenwasserstoff. Die Reaktionen, das Aussehen, die Indifferenz gegen Säuren^[9] die Verbindung mit Pikrinsäure können ihn leicht mit Anthracen verwechseln lassen, die Analyse aber führt zur Formel $C_{12}H_9N$ Interessant ist, daß der neue Körper dieselbe Zusammensetzung wie Acridin hat, sich aber soweit ich es bis jetzt verfolgt habe genau wie Kohlenwasserstoff verhält."¹⁰³⁾

Als Graebe und Glaser zu Beginn des Jahres 1872 in den "Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft" mit einer Veröffentlichung über das Carbazol hervortraten, gaben sie darin im wesentlichen jene Ergebnisse bekannt, die schon in dem oben zitierten Brief angesprochen wurden. Allerdings fällt an dieser und gleichermaßen an der noch im gleichen Jahr erschienenen Annalen-Abhandlung zum Thema Carbazol auf, daß sich die beiden Forscher die größte Mühe gaben, mit keinem Worte preiszugeben, auf welche Weise ihnen die Isolierung der neuen Verbindung nun eigentlich gelungen sei. Ein Nicht-Eingeweihter konnte mit so unscharfen Formulierungen wie:

"Beim Reinigen des Rohanthracens im Grossen wird unter Umständen, deren genaue Feststellung wir uns vorbehalten, ein Körper gewonnen, der höher wie Anthracen schmilzt, sich aber wesentlich von Chrysen unterscheidet."¹⁰⁴⁾,

ebensowenig anfangen wie mit folgender Angabe:

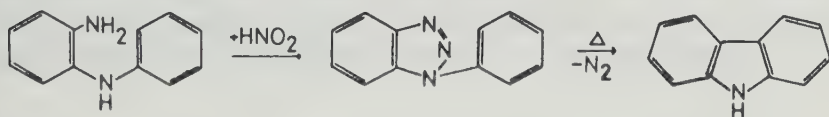
"Das von uns benutzte Rohmaterial besteht aus einer schwach bräunlich gefärbten, dem nicht ganz reinen Anthracen sehr ähnlichen festen Masse. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 200 bis 210° und der Destillation unterworfen geht sie fast vollständig zwischen 320 bis 360° über."¹⁰⁵⁾

Es wurde also lediglich verraten, daß das Carbazol bei der Aufarbeitung des Rohanthracens angefallen war. Über die Einzelheiten der benutzten Trennungs- und Reinigungsschritte, die mit Sicherheit jeden Alizarinfabrikanten brennend interessiert hätten, ließ man dagegen nichts verlauten, im Gegenteil, man stellte sogar lange Überlegungen über die Frage an, "auf welche Art die Abhandlung einen etwas vollständigen Eindruck machen [könnte], ohne daß die Trennung des Carbazols vom Anthracen bekannt würde."¹⁰⁶⁾ Erst 1880, also neun Jahre, nachdem die Isolierung des Carbazols geglückt war, lüftete Graebe das Geheimnis und gab "das eigenthümliche Verhalten des Carbazols zu Kalihydrat, wodurch die Auffindung desselben möglich wurde"¹⁰⁷⁾, bekannt:

"Als Glaser und ich unsere Untersuchung über Carbazol veröffentlichten, konnten wir ohne Indiscretion nicht mittheilen, wie das Carbazol aus dem Rohanthracen abgeschieden worden war. Doch hatten wir angeführt, daß wir dies nachholen würden, sobald es angehe. Jetzt ist es möglich, da Perkin inzwischen den Trennungsprozeß des Carbazols vom Anthracen und den begleitenden Kohlenwasserstoffen veröffentlicht hat. Im Allgemeinen kann ich Perkin's Angaben bestätigen und in einigen Punkten ergänzen ... "¹⁰⁸⁾

Dieses bewußte, zumeist vom industriellen Auftraggeber ausdrücklich gewünschte Zurückhalten von Informationen wirkte sich auf die zügige Weiterentwicklung der wissenschaftlichen Chemie natürlich alles andere als förderlich aus, war aber, wie wir schon im Zusammenhang mit der Alizarinsynthese sahen, durchaus gang und gäbe¹⁰⁹⁾.

Bis heute wird in den Lehrbüchern der organischen Chemie bei der Besprechung des Carbazols eine Darstellungsmethode aufgezählt, die engstens mit Graebes Namen verknüpft ist: die Graebe-Ullmannsche Carbazolsynthese¹¹⁰⁾, nach der beliebig substituierte Carbazolderivate in sehr guter Ausbeute zugänglich sind:



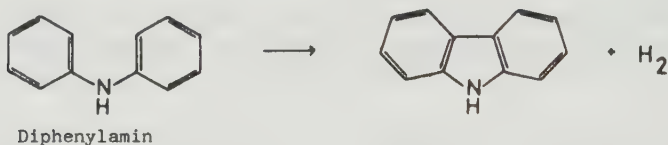
o-Aminodiphenylamin

1-Phenyl-1,2,3-benzotriazol

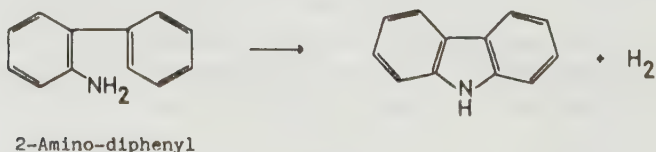
Carbazol

Allein dieser Sachverhalt macht deutlich - und das wird ein Blick in Graebes Publikationsliste bestätigen -, daß die Chemie des Carbazols und seiner Derivate Graebe eine Zeitlang sehr intensiv beschäftigte. Mit der Strukturaufklärung des Carbazols selbst tat Graebe sich recht leicht, obwohl der neue Heteroaromat chemisch in keine der bis dahin bekannten Substanzklassen passen wollte und die üblichen Abbaureaktionen (z.B. Zinkstaubreduktion, Alkalischmelze) das Carbazol-Molekül entweder überhaupt nicht tangierten oder aber zu undefinierbaren Spaltprodukten führten¹¹¹⁾. Die verblüffende Stabilität des Carbazols führte dazu, daß man bei der Aufklärung seiner Struktur methodisch anders vorgehen mußte als man dies gemeinhin tat: Während der erste Schritt aller bisher besprochenen Strukturaufklärungen - man denke z.B. an das Alizarin oder die Triphenylmethanfarbstoffe - immer in einer Charakterisierung möglichst gut definierter Abbau- und Spaltprodukte bestanden hatte, an die sich - um die Richtigkeit der angenommenen Struktur zu beweisen - im zweiten Schritt ein Syntheserversuch anschloß, mußte beim Carbazol auf die allgemein übliche erste Experimentalphase verzichtet werden. Nichtsdestotrotz kamen Vorstellungen über die Konstitution dieses Steinkohlenteerbestandteils aber schon 1872 auf, und zwar infolge einer Beobachtung, die man bei der Destillation von Anilin über gebranntem Kalk gemacht hatte: bei dieser Reaktion entstanden nämlich immer auch kleine Mengen an Carbazol! Aus dieser Zufallsentdeckung leitete Graebe nun in den Jahren 1872/73 etliche weitere Carbazolsynthesen ab¹¹²⁾, die zwar wegen ihrer schlechten Ausbeuten für präparative

Zwecke allesamt völlig unbrauchbar waren, doch im Hinblick auf die Konstitutionsaufklärung des Carbazols wertvolle Anhaltspunkte lieferten. Insbesondere förderten sie die Verwandtschaftsbeziehungen zwischen dem Carbazol auf der einen und dem Diphenylamin, Diphenyl und Indol auf der anderen Seite ganz klar zu Tage: Die oben erwähnte "pyrogene" Synthese des Carbazols aus Anilin hatte Graebe auf die Idee gebracht, daß als Reaktionszwischenstufen möglicherweise Diphenylamin oder aber ein mit einer Aminogruppe substituiertes Diphenylderivat auftreten könnten. Beide Thesen ließen sich im Experiment verifizieren: So reagierte Diphenylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren unter Ausbildung der Diphenylbindung tatsächlich zu Carbazol¹¹³⁾

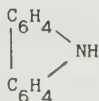


und ebenso ließen sich Verbindungen, in denen die Diphenylbindung bereits im Edukt enthalten war, unter Ausbildung der sekundären Aminogruppe cyclisieren¹¹⁴⁾:



Auf dieses Versuchsprojekt Bezug nehmend, wandte sich Graebe an seinen Freund Glaser und bat ihn um die Lieferung von Benzidin (4,4'-Diaminodiphenyl):

"Lieber Glaser. Wie Sie aus der nächsten Nummer der Berichte ersehen werden, ist es mir geglückt, das Carbazol synthetisch darzustellen. Erstens entsteht es beim Durchleiten von Anilin durch eine glühende Porzellanröhre und zweitens auch aus Diphenylamin unter denselben Bedingungen & zwar reichlicher wie aus Anilin. Ich bin daher zu der Ansicht gelangt, daß dem Carbazol folgende Formel



zukommt. Eine Stütze für dieselbe liefert das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, welches das Carbazol in die Monoacetylverbindung verwandelt. Ich vermuthe, daß auch Benzidin beim Durchleiten durch glühende Röhren Carbazol liefern wird. Vielleicht könnten Sie mir diesen Versuch durch Uebersendung von etwas Benzidin (Im Falle Sie es noch im Großen darstellen) erleichtern."¹¹⁵⁾

Aus diesem Zitat ist herauszuhören, daß Graebe wesentliche Strukturmerkmale des Carbazols im April 1872 schon erkannt hatte, wobei er seine Argumentation ausschließlich - und das gilt es besonders herauszustellen - auf die Auswertung von Synthese- und einigen Derivatisierungsreaktionen stützte. Allerdings läßt das obige Zitat auch erkennen, daß ihm noch nicht ganz klar war, an welchen Kohlenstoffatomen des Diphenyl-Grundgerüsts nun eigentlich die sekundäre Aminogruppe des Carbazols ansetzte und ferner, daß er noch keine Vorstellung von der Stellung der Aminogruppen im Benzidin hatte. Sonst nämlich hätte er von vornherein wissen müssen, daß gerade das erbetene Benzidin



Benzidin

eines jener Diphenylderivate war, das sich aufgrund der 4,4'-Position seiner Aminogruppen niemals zum Carbazol würde cyclisieren lassen können und daher als Edukt für einen Syntheseversuch ungeeignet war¹¹⁶⁾.

Ohne weiter auf Graebes Arbeiten über das Carbazol eingehen zu wollen, sei hier zusammenfassend gesagt, daß die wissenschaftliche Bedeutung der Carbazolentdeckung und -strukturaufklärung natürlich nicht nur darin lag, daß man einen weiteren Bestandteil des Steinkohlenteers kennengelernt hatte¹¹⁷⁾. Wichtiger war vielmehr, daß mit dem Carbazol eine Verbindung aufgefunden worden war, die zu einem Vergleich mit dem ähnlich gebauten Pyrrol bzw. dem Indol herausforderte. Die Beziehungen zwischen den beiden zuletzt genannten Heteroaromaten hatte Graebes Berliner Lehrer Baeyer im Rahmen seiner berühmten Indigo-Untersuchungen schon 1870 klargelegt, indem er postulierte, "daß das Indol ... aus Benzol und Pyrrol zusammengesetzt wäre, gerade wie das Naphtalin aus zwei Benzolringen"¹¹⁸⁾ und seine Ansicht mit folgender Formelreihe illustrierte:

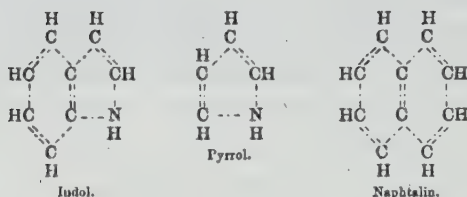
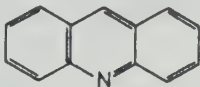


Abb. 55: Die richtigen Strukturformeln der Heteroaromaten Indol und Pyrrol waren schon 1870 bekannt. Aus: **Baeyer/Emmerling (1870)**, S. 517.

Mit dem Carbazol war nun ein weiteres Glied dieser Reihe gefunden, und Überdies noch eines, das später als Muttersubstanz einer wertvollen Farbstoffgruppe, der Hydronfarben¹¹⁹⁾, auch in technischer Hinsicht einige Bedeutung erlangen sollte. Allerdings muß betont werden, daß Graebe erst 1880 eine voll ausgeschriebene Strukturformel des Carbazols benutzte, die die oben angedeutete Verwandtschaftsbeziehung zwischen den Verbindungen Pyrrol, Indol und Carbazol deutlich zum Ausdruck brachte¹²⁰⁾. Des weiteren gilt es sich zu vergegenwärtigen, daß der oben des öfteren gebrauchte Terminus "Heteroaromat" insofern irreführend ist, als der Begriff "aromatische Verbindung" bis 1888 ganz strikt im Kekulé'schen Sinne angewandt wurde, d.h. lediglich Substanzen bezeichnete, die mindestens einen sechsgliedrigen, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Kern enthielten. Erst Victor Meyers Untersuchungen über das Thiophen hatten zu einer Erweiterung der ehemals sehr eng gefaßten Definition einer aromatischen Substanz geführt: Seit 1888 schloß sie auch solche Ringsysteme mit ein, die maximal ungesättigt waren, aber statt der C-Atome ein oder mehrere Heteroatome im Ring enthielten, nach dem heutigen Sprachgebrauch also Heteroaromaten waren¹²¹⁾.

11.2.2.2. Das Acridin

Etwa zur gleichen Zeit, in der Graebe und Glaser an der Strukturaufklärung des Carbazols arbeiteten, beschäftigte sich Graebe noch mit einem anderen stickstoffhaltigen Steinkohlenteerbestandteil, dem Acridin:



Acridin

Bei der Strukturaufklärung dieses Heteroaromaten, der sich vom Carbazol nur durch eine zusätzliche Methylengruppe unterschied und wie jenes im Rohanthracen entdeckt worden war¹²²⁾, arbeitete Graebe nun allerdings nicht mit Glaser, sondern mit Heinrich Caro zusammen, der die schwach basische Verbindung im Jahre 1870 erstmals in annähernd reiner Form isoliert, doch zur weiteren Charakterisierung dann an Graebe übergeben hatte. Der machte sich gleich nach seiner Ankunft in Königsberg an die Arbeit¹²³⁾, mußte allerdings schon bald feststellen, daß es nicht besonders angenehm war, mit dieser stark schleimhautreizenden, wie Niespulver wirkenden, Jucken und Hautentzündungen verursachenden Substanz zu arbeiten. Da es hier wie in anderen Fällen Schwierigkeiten bereitete, einen passenden Namen für die neue Verbindung zu finden, kam Graebe auf die Idee, diese lästigen, dafür aber sehr typischen Eigenschaften des Acridins in der Namensgebung anklingen zu lassen:

"Der Name Anthramin scheint mir doch nicht geeignet; er erinnert zu sehr an Anthracen. Wie gefällt Ihnen Sternutin von sternuere (niesen)? Mir scheint diese Bezeichnung die zweckmäßigste zu sein, da die Base die einzige aus dem Theer stammende Verbindung ist, die den Reiz zum Niesen verursacht. Fluorin ist dem Namen Fluoren zu ähnlich, den Berthelot einem der Theerkohlenwasserstoffe gab. Die gelbe Farbe, welche zu dem Namen Flavein od. Lutein führt, ist weniger charakteristisch."¹²⁴⁾

Unter dem Namen "Acridin" (von lat.: acriter = scharf, schmerzhaft), den Graebe und Caro wählten wegen der "scharfen und beissenden Wirkung, die die Substanz auf die Haut ausübt"¹²⁵⁾, ging der neue Heteroaromat schließlich in die Literatur ein.

Natürlich zielten Graebes Bemühungen auch im Falle des Acridins auf eine Strukturaufklärung ab, doch das war leichter gesagt als getan: Das Acridin ließ sich, ähnlich wie das Carbazol, mit den üblichen Spaltungs- und Abbaureaktionen nämlich nicht "klein kriegen", so daß zunächst nichts anderes

blieb, als die neue Verbindung durch verschiedene Derivate, namentlich durch ihre Salze und Reduktionsprodukte zu charakterisieren¹²⁶⁾. Die bei der Elementaranalyse dieser Derivate erhaltenen Daten gaben allerdings zu einiger Verwirrung Anlaß: Da etliche der Acridin-Abkömmlinge die Tendenz zur Dimerisierung zeigten¹²⁷⁾, stellte sich natürlich die Frage, ob für das Acridin selbst tatsächlich die ursprünglich angenommene einfache Verhältnisformel $C_{12}H_9N$ zuträfe oder ob nicht eine dimere Summenformel als wahrscheinlicher zu gelten hätte¹²⁸⁾. Diesbezügliche Zweifel wurden, zumindest für den Fall des freien Acridins, jedoch noch 1871 durch eine Dampfdichtebestimmung beseitigt:

"Ich habe Ihnen heute eine Mittheilung in Bezug auf Acridin zu machen; mit dem Rest meines Materials habe ich eine Dampfdichtebestimmung ausgeführt & die Zahl 6,3 gefunden, während die Formel $C_{12}H_9N$ 5,75 verlangt. Obwohl das Resultat etwas hoch ist, was wohl von Verunreinigung der Base herrührt, so kann demnach kein Zweifel sein, daß dem Acridin die einfachste Formel zukommt, es also dem Glaser'schen Körper [d.h. dem Carbazol] isomer ist."¹²⁹⁾

Wenn man dieses Zitat genau liest, so wird einem auffallen, daß man bei der Elementaranalyse des Acridins offenbar zu einer falschen Summenformel gekommen war: Korrekterweise hätte diese nicht $C_{12}H_9N$, sondern $C_{13}H_9N$ lauten müssen, doch das war ein Fehler, der erst 1883 von dem BASF-Chemiker Carl Riedel aufgedeckt wurde¹³⁰⁾. Natürlich gingen in der Folgezeit einige Fehlinterpretationen auf das Konto dieser verpatzten Analyse: irreführend war z.B. die aufgrund der gleichlautenden Summenformel nur zu verständliche Ansicht, daß das Carbazol und das Acridin isomere Verbindungen seien; unbegreiflich mußte auch die im obigen Zitat erwähnte Diskrepanz zwischen dem gemessenen und dem theoretischen Dampfdichtewert des Acridins bleiben, die in Wirklichkeit natürlich nur dadurch zustande gekommen war, daß man der Berechnung des theoretischen Wertes eine falsche, d.h. um ein C-Atom verminderte Summenformel zugrunde gelegt hatte. Solche und ähnliche Komplikationen führten dazu, daß es mit der Strukturaufklärung des Acridins nicht so recht vorwärts ging, weshalb Graebe sich nach 1871 verstärkt etwas dankbareren Themen zuwandte¹³¹⁾. Obwohl er die ins Stocken geratenen Acridin-Untersuchungen mit wirklichem Engagement erst 1878 wieder aufgriff und weiterführte, hatten ihm seine anfänglichen, aus den Jahren 1870/71 datierenden Studien doch schon einige wichtige Anhaltspunkte über die Acridin-Struktur geliefert, die er damals nur noch nicht in ein Gesamtbild einzuordnen vermochte. Insbesondere erinnerte ihn die Art, wie sich das Acridin gegenüber Reduktionsmitteln verhielt, schon 1871 an die ihm wohl vertrauten Übergänge zwischen aromatischen und hydroaromatischen Substanzen, so daß die vage Vermutung, das Acridin könne eine aromatische Verbindung sein, bereits in einem sehr frühen Untersuchungsstadium angeklungen war:

"Der Bildung und dem Verhalten nach zeigt das Hydroacridin die vollkommenste Uebereinstimmung mit den Wasserstoffadditionsproducten aromatischer Verbindungen. Sehr auffallend ist aber, dass durch Aufnahme von Wasserstoff eine Base in eine Verbindung übergeht, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. In Bezug auf dieses Verhalten nimmt das Acridin eine vollkommen isolierte Stellung ein, wenigstens, ist uns keine Verbindung bekannt, die eine ähnliche Erscheinung zeigt."¹³²⁾

Herauszustellen gilt es auch, daß Graebe schon 1870 Parallelen im chemischen Verhalten des Acridins und der stickstoffhaltigen Heteroaromaten Picolin und Pyridin konstatiert hatte:

"Durch Füllen des salzsauren Salzes mit Platinchlorid entsteht ein Niederschlag, der wie das entsprechende Derivat des Pyridins Platin an Stelle von Wasserstoff enthält."¹³³⁾

Die bemerkenswerte Assoziation hätte sich, wenn man ihr nachgegangen wäre, möglicherweise als sehr fruchtbar erweisen können, zumal die exakte Strukturformel des Pyridins im Jahre 1870 schon bekannt war¹³⁴⁾. Doch Graebe verfolgte diese Spur damals nicht weiter, und so mußten noch 13 Jahre verstreichen, ehe der oben schon erwähnte Carl Riedel die engen Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den Heteroaromaten Pyridin - Chinolin - Acridin erkannte und mit folgender Formelreihe illustrierte:

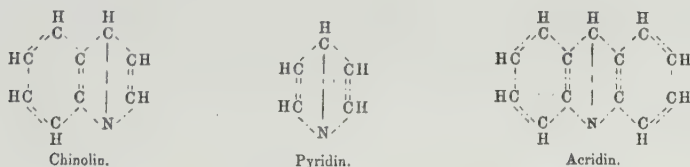
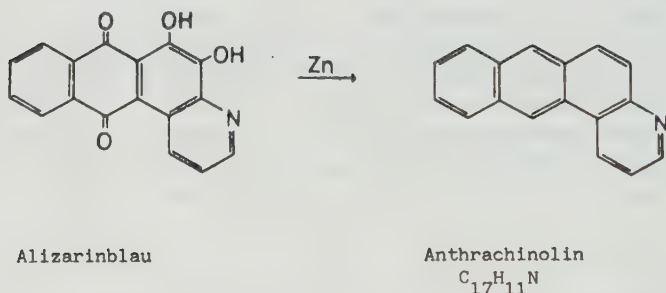


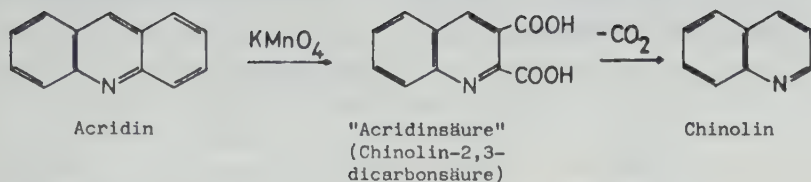
Abb. 56: Die engen Beziehungen zwischen den drei Heteroaromaten Pyridin, Chinolin und Acridin erkannte man erst 1883. Die oben wiedergegebenen Formeln wurden, in Anlehnung an das Dewar-Benzol, bewußt mit einer "Para-Bindung" geschrieben, da man auf diese Weise die erhöhte Reaktivität der durch die Para-Bindung verbundenen Ringpositionen ausdrücken wollte. Aus: Riedel (1883), S. 1612.

Den eigentlichen Impuls, die etwas verfahrenen Acridin-Untersuchungen wieder aufzunehmen, erhielt Graebe im Jahre 1878 bei seinen Forschungen über das Alizarinblau. Dieser industriell ungeheuer wichtige Beizenfarbstoff, der dem

blauen Indigo eine Zeitlang zum ernsthaften Konkurrenten erwuchs, war bei der BASF synthetisiert, dann aber zum Zwecke der genaueren Analyse und Struktur-
aufklärung an Graebe übersandt worden. Auf die Alizarinblau-Untersuchungen
werden wir später noch genauer eingehen¹³⁵⁾, wollen aber hier die von Graebe
im Jahre 1879 publizierte Strukturformel des neuen blauen Farbstoffes schon
vorwegnehmen:

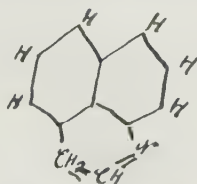


Jedenfalls unterwarf Graebe das Alizarinblau einer Zinkstaubreduktion und damit einer Prozedur, die seit der Strukturaufklärung des Alizarins (1868) zum Standardrepertoire fast jeder Konstitutionsermittlung gehörte. Bei dieser Reduktionsreaktion war nun eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$ entstanden, die Graebe "in Bezug auf Farbe und Fluoreszenz lebhaft an Acridin erinnerte"¹³⁶⁾. Die Aussicht, daß das Acridin möglicherweise als Bestandteil gewisser Farbstoffe eine Rolle spielen könnte, war nun zweifellos das treibende Moment, als Graebe und Caro den Schwerpunkt ihrer Zusammenarbeit seit Herbst 1879 wieder deutlich auf die immer noch nicht abgeschlossene Strukturaufklärung des Acridins legten. Bei diesem zweiten Anlauf hatten sie etwas mehr Glück: Mit Hilfe einer Kaliumpermanganat-Oxidation war es ihnen jetzt nämlich doch gelungen, den chemisch außerordentlich beständigen Heteroaromaten anzugreifen¹³⁷⁾; die Charakterisierung der dabei entstehenden Abbau- und Spaltprodukte, namentlich der zweibasischen "Acridinsäure" (Chinolin-2,3-dicarbonsäure), ermöglichte nun auch erstmals Rückschlüsse auf die Konstitution des intakten Acridins:



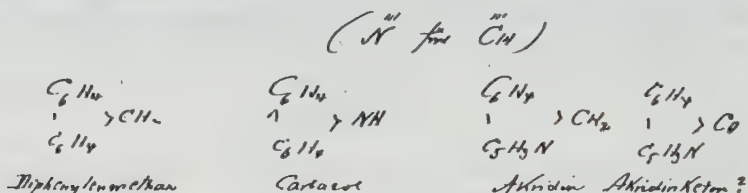
Schlüsselsubstanz bei der Strukturaufklärung des Acridins war also die "Acridinsäure", die, wie Graebe und Caro feststellten, beim Erhitzen mit Kalkmilch leicht CO_2 abspaltete und dadurch in Chinolin überging¹³⁸⁾. Dieses Experimentalergebnis ließ sich nun mit anderen schon bekannten Tatsachen verzahnen. Ein glücklicher Zufall dabei war, daß das Chinolin gerade im Jahre 1879 sowieso im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses stand, so daß sich die einzelnen Puzzlesteinchen nun fast von selbst zu einem vollständigen Bild fügten: ausgerechnet in jenem Jahr waren nämlich zwei neue Chinolin-Synthesen bekannt geworden¹³⁹⁾ - die eine davon hatte Graebes ehemaliger Lehrer Baeyer erarbeitet -, wobei es sich für den weiteren Verlauf der Diskussion als sehr hilfreich erwies, daß in Baeyers diesbezüglicher Publikation zum erstenmal auch eine korrekte Chinolin-Strukturformel abgedruckt worden war. Diese Zusammenhänge nachdrücklich zu betonen, ist sehr wichtig, denn Baeyers äußerst konstruktive Beiträge zum Acridin-Strukturproblem - sie werden im einzelnen noch vorgestellt - können nur dann gewürdigt werden, wenn man bedenkt, daß er seit 1879 von der richtigen Strukturformel des Chinolins ausging. Graebes erste historisch greifbare Überlegung über eine mögliche Strukturformel des Acridins ist in einem seiner an Caro gerichteten Briefe zu finden, dem er Ende Oktober 1879 schrieb:

"Haben Sie sich schon die Vermuthung zu recht gelegt, daß das Acridin vielleicht das Indol des Naphtalins ist? Es könnte sich dann die Chinolinbildung erklären & die Formel stimmt.

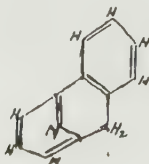


Weniger leicht würde sich das Auftreten von Indol aus derselben erklären. Dieses heute nur als hingeworfene Idee. Sowie Sie mir Material, Acridin oder Oxydationsproduct senden können, mache ich mich an die Arbeit."¹⁴⁰⁾

In seinem Antwortschreiben versuchte Caro daraufhin, die Beziehungen zwischen dem Acridin und einigen anderen damals bekannten Aromaten und Heteroaromaten folgendermaßen abzuleiten¹⁴¹⁾:



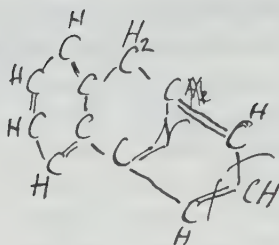
Obwohl in diesen Formeln ganze Gruppen völlig undifferenziert geschrieben waren, läßt sich an ihnen doch erkennen, daß Caro das Carbazol und das Acridin – was die damals ja noch nicht berichtigte Summenformel des Acridins ja auch nahelegte – für isomere Verbindungen hielt, die sich lediglich durch die Stellung des Stickstoffs im Ringsystem voneinander unterscheiden sollten: Während er im Falle des Carbazols davon ausging, daß hier eine sekundäre Aminogruppe die Bindung zwischen den beiden Phenylresten bewerkstellte – zu dieser Annahme berechtigten ihn sämtliche im letzten Kapitel vorgestellten Carbazol-Synthesen –, postulierte er im Acridin eine Methylengruppe, die für die Bindung zwischen einem Pyridin- und einem Phenylrest verantwortlich sein sollte. Welche Überlegungen oder gar Experimentalbefunde ihn dazu bewogen, Graebes Strukturvorschlag, der ja immerhin "die Chinolinbildung erklärte", zurückzuweisen, ist aus Caros Brief leider nicht zu ersehen. Fest steht lediglich, daß er der Graebeschen Formel, nach der das Acridin als "Indol des Naphthalins" aufgefaßt wurde, einen Strukturvorschlag entgegensetzte, bei dem sich das Acridin von einem "Phenylpyridin" ableitete¹⁴²⁾:



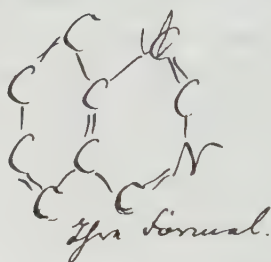
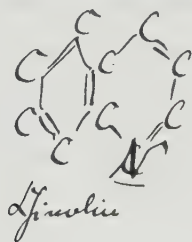
Bei der Konstruktion der beiden eben vorgestellten Formeln waren sowohl Graebe als auch Caro etwas vorschnell gewesen, denn sie hatten sich offensichtlich nicht überlegt, daß die einzigen zu diesem Zeitpunkt experimentell gefaßten Abbauprodukte des Acridins noch zu wenig Information lieferten, um die Formulierung dieser Strukturvorschläge streng logisch zu rechtfertigen: Das Problem war, daß damals ja über die exakte Stellung der Carboxylgruppen in der "Acridinsäure" noch gar nichts bekannt war. Folglich hätte man die Frage, in welcher Position jene vier CH-Gruppen ansetzten, die das Acridin vom Chinolin unterschieden, korrekterweise noch unbeantwortet lassen müssen. Experimentell war nur bewiesen, daß das Acridin offenbar eine Chinolin-Struktur enthielt, alle darüber hinaus gehenden Aussagen waren rein hypothetisch.

Einen etwas klareren Blick bewies in diesem Falle Baeyer, dem Caro offenbar ebenfalls von seiner Acridin-Strukturformel geschrieben hatte. Zwar ist ein entsprechender Brief Caros nicht erhalten; dennoch läßt sich dieser Sachverhalt aus einem vom Dezember 1879 datierenden Antwortschreiben Baeyers erschließen, in welchem Baeyer seinen langjährigen Freund Caro völlig zu Recht darauf aufmerksam machte, daß in dessen Acridin-Formel die experimentell nachweislich vorhandene Chinolin-Struktur überhaupt nicht berücksichtigt sei. Caro hatte also bei der Konstruktion seiner Formel eine Information, die damals durchaus schon verfügbar war, übersehen, was Baeyer, der spätestens seit der Veröffentlichung seiner Chinolin-Synthese von der korrekten Strukturformel des Chinolins ausging¹⁴³⁾, sofort bemerkte. Caros Strukturformel lag in der Tat kein Chinolin-, sondern ein - zum damaligen Zeitpunkt noch hypothetisches - Isochinolin-Gerüst zugrunde! Der Brief, in dem Baeyer diese Kritik vorbrachte, ist nicht nur ein schönes Beispiel für die Art, wie man im letzten Jahrhundert wissenschaftliche Probleme auf dem Korrespondenzwege ausdiskutierte; er ist darüber hinaus ein beeindruckendes Zeugnis für die Präzision und Gedankenschärfe, mit der Baeyer solche Fragestellungen eruierte. Er schrieb also an Caro:

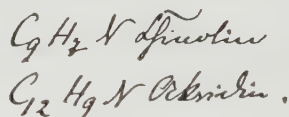
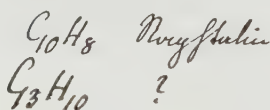
"Ihre Versuche mit Akridin sind ja wunderschön, die Formel, welche Sie demselben geben ist aber jedenfalls unrichtig. Sie schreiben:



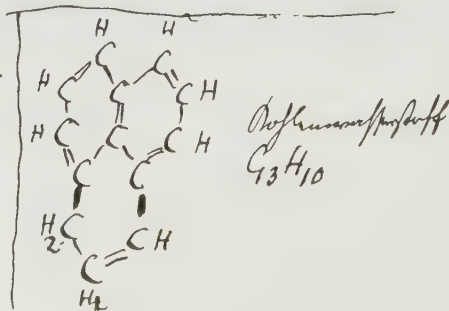
Wenn man nun $_{[3]}$ wie Sie es andeuten, die 2 C Atome rechts unten entfernt $_{[2]}$ so kommt man nicht zu einer Chinolindicarbonsäure, da in derselben das N Atom im Benzolring steckt:

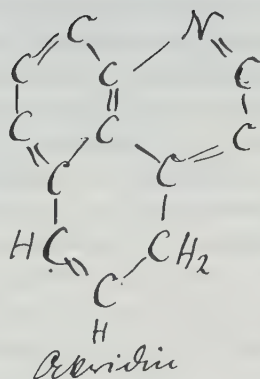
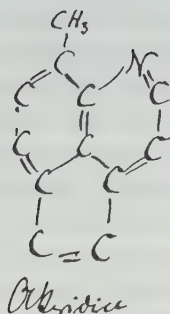


Basen dieser Constitution müßten erst entdeckt werden. Allerdings wäre es denkbar, daß Ihre Chinolincarbonsäure ein solches $_{[2]}$ mit dem gewöhnlichen isomeres Chinolin enthielten. Ist das Akridin ein Abkömmling des gewöhnlichen Chinolins $_{[2]}$ so muß es sich von einem Naphtalin ableiten lassen, das noch mit 3 C Atomen verbunden ist, durch Ersatz von einem C durch N.

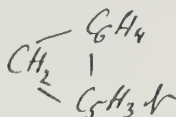


Liegt vielleicht dem Euxanthon $C_{13}H_{10}O_4$ dieser Kohlenwasserstoff zugrunde? Sonst könnte man auch an das Acenaphthylen denken. Dies hat zwar nur 12 C Atome, aber es wäre denkbar $_{[2]}$ daß das Akridin das Homologe eines C_{11} haltigen Körpers wäre, oder daß die eintretende Kette 3 anstatt 2 C Atome enthielte.

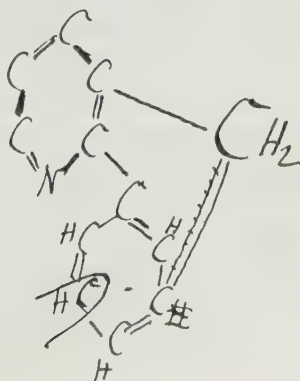




Die 3 C Atome können natürlich auch noch in anderer Weise eingefügt werden [1] jedenfalls muß man aber immer von der Grundform des Chinolins ausgehen. Was beabsichtigen Sie mit diesen Dingen zu thun? Wenn Sie es nicht weiter verfolgen wollen [2] wäre ich gern bereit es zu thun, wenn Sie es nicht Jemand anders zugedacht haben, da es einerseits mit meinen jetzigen Studien und andererseits vielleicht mit meiner alten Liebe [3] dem Euxanthon zusammenhängt. Übrigens möchte ich noch etwas über Ihre Pauschformel



hinzufügen. Ein Phenylpyridin läßt sich durch Zutritt eines C Atomes nur unter der Bedingung in ein Chinolinderivat verwandeln, daß das eintretende C mit einem Theil des Phenyl einen Benzolring bildet:

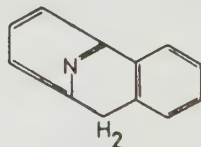


Diese Formel hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der vorhin aufgestellten und käme darauf hinaus ein Diphenylenmethan zu construiren, in dem das CH_2 einmal in der Ortho - und einmal in der Metastellung sich befindet."¹⁴⁴⁾

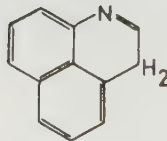
Beim Vergleich zwischen den hier wiedergegebenen Gedanken Baeyers und den weiter oben zitierten Überlegungen Graebes und Caros macht sich insofern ein qualitativer Unterschied bemerkbar, als Baeyer nicht einfach eine einzige Strukturformel aufs Papier warf; vielmehr versuchte er, die Acridin-Formel streng logisch aus dem, was wirklich gesichert war, abzuleiten und sich bei seinen Überlegungen nur auf solche Substanzen zu beziehen, deren Konstitutionsformeln als bekannt vorausgesetzt werden durften. Anders als Graebe und Caro war Baeyer sich darüber im klaren, daß die vier CH -Gruppen, die das Acridin vom Chinolin unterscheiden, "natürlich auch noch in anderer Weise eingefügt werden können". Für ihn bestand der einzig gesicherte Befund nur darin, daß beim oxidativen Abbau des Acridins ohne jeden Zweifel "Acridinsäure", d.h. also letztlich Chinolin entstand. Diesem Sachverhalt mußte also auf jeden Fall Rechnung getragen werden, was Baeyer noch einmal eindringlich in dem folgenden Satz zusammenfaßte: "Jedenfalls muß man aber immer von der Grundform des Chinolins ausgehen."¹⁴⁵⁾

Die Acridin-Formeln, die somit zur Diskussion standen, sollen noch einmal zusammenfassend wiedergegeben werden:

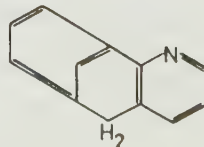
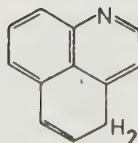
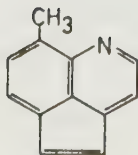
Caro:



Graebe:



Baeyer:



Zu diesen Formelbildern ist folgendes zu bemerken:

- 1) Alle drei Vorschläge Baeyers gingen vom Chinolin-Grundgerüst aus. Abgesehen davon, daß Caro seiner Formulierung irrtümlicherweise eine Isochinolin-Struktur zugrunde gelegt hatte, ließen seine und Baeyers Formel (3) aber gewisse Ähnlichkeiten erkennen, was dadurch zustande kam, daß sie in ähnlicher Weise konstruiert worden waren. Beide Chemiker gingen von einem Phenylpyridin aus



und verbanden dann den Pyridin- und den Phenylkern durch eine CH_2 -Gruppe, und zwar so, daß sich ein Sechsring bildete.

- 2) Graebes Acridin-Formel entsprach im wesentlichen dem zweiten Vorschlag Baeyers. Unterschiede gab es lediglich in der Verteilung der Doppelbindungen und damit auch der exakten Position der CH_2 -Gruppe, nicht aber in der grundsätzlichen Anordnung der Atome. Eine Formel dieses Typs publizierten Graebe und Caro 1880 auch in den "Berichten",

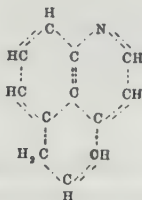
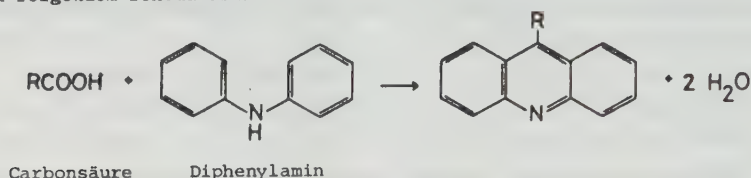


Abb. 57: Solange die korrekte Summenformel des Acridins noch nicht feststand, hielt Graebe das Acridin für ein "Indol des Naphthalins". Aus: **Graebe/Caro (1880a)**, S. 102.

wobei sie sich aber noch nicht definitiv festlegen wollten, ob dem Acridin nun "diese oder eine ähnliche Constitution"¹⁴⁶⁾ zugeschrieben werden müsse.

Entscheidend für den Fortgang der Konstitutionsermittlung wurde nun die schon zweimal erwähnte Veröffentlichung Riedels, der bei seinen Untersuchungen über die - aus Alkaloiden erhältlichen - Pyridincarbonsäuren auf die richtige Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ für Acridin gestoßen war¹⁴⁷⁾. Erstmals formulierte er das Acridin als ein Dibenzopyridin, betrachtete es also als "ein Anthracen, worin der eine der beiden die zwei Benzolreste verbindenden Methylreste" - gemeint ist die $-\text{CH}=$ Gruppe im mittleren Kern des Anthracens - "durch Stickstoff ersetzt ist"¹⁴⁸⁾. In Riedels Strukturformel (Abb. 56) wurde die Atomanordnung im

Acridin somit erstmals richtig wiedergegeben. Um die erhöhte Reaktivität der 9- und der 10-Position anzudeuten, benutzte Riedel die der Dewarschen Aromaten-Formulierung entlehnte Schreibweise einer Para-Bindung, die bis 1925 allgemein akzeptiert wurde¹⁴⁹). Riedels Strukturformel wurde noch im gleichen Jahr durch die Veröffentlichung zweier Acridinsynthesen bestätigt, die beide nach folgendem Schema abliefen:



R = H (A. Bernthsen und F. Bender)¹⁵⁰)

R = CH₃ (O. Fischer)¹⁵¹)

Eine weitere Bestätigung der Riedelschen Acridinformel lieferte im Jahre 1884 Graebe selbst, indem er die ihm gelungene "pyrogene" Synthese des Acridins aus 2-Methyldiphenylamin bekanntgab¹⁵²):



Graebe und sein Arbeitskreis beschäftigten sich in den neunziger Jahren noch mehrfach mit der Synthese und Charakterisierung bestimmter Acridin-Derivate, so daß sich die Frage stellt, was ihn eigentlich zum weiteren Eindringen in dieses Problemfeld motivierte. Diese Frage läßt sich sehr leicht beantworten: In Graebes 1880 erschienener Veröffentlichung zum Thema Acridin wurde beiläufig erwähnt, daß beim oxidativen Abbau der "Acridinsäure" anstelle von Chinolin unter bestimmten Bedingungen auch Indol als Nebenprodukt auftreten könne¹⁵³). Damit war das vor dem Hintergrund der gleichzeitig stattfindenden Baeyerschen Indigo-Untersuchungen natürlich besonders faszinierende Schlagwort "Indol" im Zusammenhang mit dem Acridin gefallen: Wenn sich in der Folgezeit weit mehr Forscher der Acridin-Chemie zuwandten, als dies Graebe und Caro, den Erstentdeckern dieser Substanz, lieb sein konnte, so war neben rein wissenschaftlichem Interesse an der Chemie der Heteroaromaten sicherlich die Hoffnung bestimmend, unter den Acridin-Derivaten wertvolle Farbstoffe zu finden. Berechtigte Nahrung erhielt diese Hoffnung durch die allgemein bekannte Tat-

sache, daß Strukturelemente, die in so beliebten Farbstoffen wie Alizarinblau oder Indigo auftraten, offenbar auch im Acridin vorhanden sein mußten. Während Caro im Jahre 1880 noch eher verwundert feststellte:

"Wie sonderbar, daß nach jahrelanger Pause derselbe Gegenstand gleichzeitig von mehreren aufgegriffen wird!"¹⁵⁴⁾,

so war er drei Jahre später schon sehr viel drängender darauf bedacht, daß Graebe das einmal gewonnene Terrain behauptete und weiter ausbaute. Besorgt, daß andere ihm und der BASF vielleicht zuvorkommen und zu einem früheren Zeitpunkt kommerziell nutzbare Acridin-Derivate finden könnten, bat er Graebe dringend um eine straffe Gliederung des zukünftigen Arbeitskonzeptes sowie um eine gute Koordinierung aller weiteren Versuche:

"Bernthsen schrieb mir in der vorigen Woche, daß er gern das Acridin selbst bearbeiten wolle. Mir scheint es aber nach den Ihnen bereits wohl bekannten Publikationen von Bernthsen und O.Fischer durchaus am Platze zu sein, daß Sie sich das von Ihnen erschlossene, und äußerst aussichtsvolle Gebiet nicht streitig machen lassen sollen. ... Jedenfalls habe ich aber in Ihrem Interesse schon vor längerer Zeit Bernthsen verhindert, die für die Identifizierung des Acridins so charakteristische Schwefligsäure Verbindung in seine Arbeit aufzunehmen, und schreibe ihm jetzt, daß ich ihm das verlangte, und für Sie schon seit einigen Wochen dargestellte Acridinmaterial mit Rücksicht auf eine erneute Untersuchung Ihrerseits vorenthalten muß. Es wäre nun recht wünschenswerth und durch die Sachlage geboten, wenn wir uns über einen neuen und möglichst umfassenden Arbeitsplan verständigen könnten, damit Ihnen nach Schluß der Ferien sofort die nöthigen Präparate zur Verfügung stehen. So vieles ist doch noch in der Schwebe, was unter allen Umständen klar gestellt werden muß. ..."¹⁵⁵⁾

Ende der achtziger Jahre gelang es in der Tat, eine ganze Reihe von Farbstoffen zu erhalten, die sich vom Acridin ableiteten. Allerdings wurden diese sog. "Acridin-Farbstoffe"¹⁵⁶⁾ durchweg nicht aus dem Acridin des Steinkohlenteers dargestellt, sondern durch Kondensationsreaktionen erst synthetisch aufgebaut, wobei sich die von Graebes späterem Genfer Assistenten Fritz Ullmann (1875-1939) sehr intensiv untersuchten, farbigen Aminoacridine als technisch besonders interessante Verbindungen entpuppten. Wegen ihrer geringen Lichtechtheit spielten die Acridin-Farbstoffe allerdings in der Baumwoll- und Lederfärberei nur zeitweise eine Rolle und wurden recht bald von anderen Farbstoffen verdrängt.

Neben der Hoffnung auf neue verwertbare Farbstoffe gab es bei den Acridin-Untersuchungen aber noch ein anderes treibendes Moment: Die Frage nach der physiologisch-pharmazeutischen Wirksamkeit bestimmter Acridin-Abkömmlinge. Seit Gerhards Untersuchungen aus dem Jahre 1842 war nämlich bekannt, daß die Chinolinstruktur in vielbenutzten Pharmaka wie z.B. Chinin, Strychnin und Cinchonin enthalten war¹⁵⁷⁾, so daß die Erwartung, die nachweislich ebenfalls auf

eine Chinolinstruktur zurückführbaren Acridinderivate könnten gleichermaßen pharmazeutisch wirksam sein, gar nicht so fern lag. Daß das Acridin selbst schon 1880 in physiologischen Versuchen getestet wurde, beweist zumindest das folgende Zitat aus einem Brief Graebes:

"Die physiologische Untersuchung hat nichts charakteristisches ergeben. Wie ich von Strassburg erfahren ¹⁵⁷ sind auch dort physiologische Versuche mit Acridin gemacht worden, aber ohne bestimmtes Resultat."¹⁵⁸⁾

In der Tat hatte man hier eine gute Nase bewiesen: Unter den Acridinderivaten fanden sich etliche Verbindungen mit antiseptischen und bakteriziden Eigenschaften, so z.B. Trypaflavin, Atebrin, Acranil und viele andere mehr. Sie wurden in den Jahren zwischen 1910 und 1925 in die Therapie eingeführt und werden zum Teil, wenn auch gelegentlich modifiziert, bis heute in der pharmazeutischen Chemie eingesetzt¹⁵⁹⁾.

11.2.2.3. Arbeiten über kondensierte aromatische Ringsysteme:

Die Strukturaufklärung der isomeren Kohlenwasserstoffe

Anthracen und Phenanthren

Die Chemiegeschichte hat Graebe nicht nur wichtige Beiträge zur Strukturaufklärung der stickstoffhaltigen Heteroaromaten Carbazol und Acridin zu verdanken, sondern außerdem noch eine stattliche Anzahl von Arbeiten über die Konstitution polycyclischer, ebenfalls in den hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers enthaltener Kohlenwasserstoffe (Abb. 54). Da diese Untersuchungen hier nicht einzeln vorgestellt werden können, soll versucht werden, ihren wissenschaftshistorischen Stellenwert mit ein paar zusammenfassenden Bemerkungen zu würdigen:

- 1) Die Strukturaufklärung eines jeden kondensierten aromatischen Ringsystems trug dazu bei, die Benzoltheorie zu stützen und auf breiter Ebene klar zu machen, daß Kekulé's Hypothese mit gutem Erfolg auch zur Beschreibung polycyclischer Aromaten herangezogen werden konnte. Das war zwar eine Schlußfolgerung, die sich schon aus der Konstitutionsermittlung des Naphthalins ergeben hatte, doch erwies es sich als nützlich, die einmal gefaßte Meinung auch durch weitere Experimentalergebnisse untermauern zu können¹⁶⁰⁾.
- 2) Bei der Strukturaufklärung polycyclischer Aromaten bereite die Frage, wie nun eigentlich die jeweiligen Benzolringe im Detail aneinanderhängen, immer wieder sehr große Schwierigkeiten. Dieses Problem ist besonders anschaulich am Beispiel der Strukturformeln zu illustrieren, die Graebe und Liebermann

im Jahre 1871 den von ihnen untersuchten Kohlenwasserstoffen Pyren ($C_{16}H_{10}$) und Chrysen ($C_{18}H_{12}$) zuschrieben:

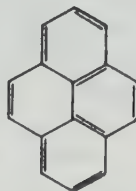
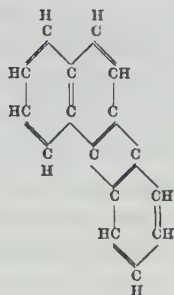


Abb. 58: Diese oder eine ähnliche Strukturformel schrieb Graebe 1871 dem Pyren zu.
Aus: **Graebe (1871e)**, S. 298.

Moderne Strukturformel des Pyrens.

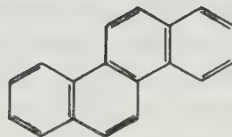
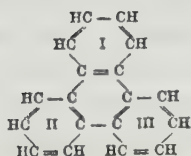


Abb. 59: Diese Strukturformel, bei der das Chrysen durch Kondensation der Benzolringe I, II und III entstanden sein sollte, erschien Liebermann im Jahre 1871 als die wahrscheinlichste. Aus: **Liebermann (1871)**, S. 315.

Moderne Strukturformel des Chrysens.

Wie man sieht, gingen sowohl Graebe als auch Liebermann von den richtigen Summenformeln jener Aromaten aus; auch hatten sie gewisse Teilstrukturen der Moleküle schon richtig erkannt. Aber das alles war, wie die beiden Chemiker sehr wohl wußten, zu wenig wirklich abgesicherte Information, um diese Formelvorschläge für endgültig bewiesen zu halten. In der Tat hätte sich die Struktur solcher polycyclischer Aromaten nur dann durch Abbauprobieren klären lassen, wenn es gelungen wäre, bestimmte Ringsysteme durch gezielte Substitution so zu "markieren", daß man sie von den übrigen eindeutig hätte unterscheiden können. Diese prinzipielle Schwierigkeit ließ sich nur umgehen, indem man sich nicht mehr ausschließlich auf die Charakterisierung bestimmter Abbauprodukte stützte, sondern außerdem noch die Interpretation von Synthesereaktionen hinzuzog. Zwar schloß auch die kombinierte Auswertung von Abbauprodukten und Synthesereaktionen die Möglichkeit eines Fehlschlusses noch nicht völlig aus, doch ist nicht zu leugnen, daß auf diesem Wege tatsächlich die Struktur so mancher polycyclischen Aromaten aufgeklärt werden konnte. Festzuhalten ist jedenfalls, daß die Synthese als Mittel zur Strukturaufklärung seit den sechziger Jahren zunehmend an Bedeutung gewann. Diese Entwicklung trug dazu bei, daß die Chemie, die Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) noch als "Wissenschaft der Analyse" bezeichnet hatte, zunehmend auch zu einer "Wissenschaft der Synthese" wurde¹⁶¹).

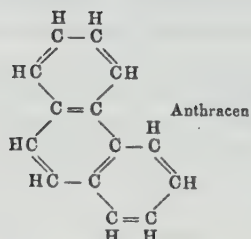
- 3) Die meisten, zum Zwecke der Strukturaufklärung ausgewerteten Aromaten-Synthesen gehörten einem Reaktionstyp an, der zum ersten Male von dem französischen Chemiker Marcelin Berthelot (1827-1907) studiert worden war: Berthelots sog. "pyrogene Synthesen" waren im Prinzip nichts anderes als thermische Dehydrierungen, die er erzwang, indem er relativ einfach gebaute organische Moleküle (z.B. Ethylen, Acetylen, Benzol, Toluol usw.) bei Temperaturen von 300 bis 500°C durch rotglühende Glas- oder Porzellanröhren leitete und dadurch bestimmte Cyclisierungs- und Polymerisationsreaktionen auslöste. Diesem Reaktionstyp widmete auch Graebe eine Vielzahl von Untersuchungen, wobei er - wie schon im Kapitel über die Heteroaromaten Carbazol und Acridin angedeutet - hauptsächlich die intramolekulare Cyclisierung von Diphenylderivaten erforschte. Graebes zahlreiche Aromaten-Synthesen waren methodisch in der Tat ganz deutlich dem von Berthelot so ausgiebig untersuchten Reaktionstyp der thermischen Dehydrierung verpflichtet. Dieser Sachverhalt, sowie der Umstand, daß Graebe nach über 25-jähriger Lehrtätigkeit in Genf (1878-1906) den Chemikern des französischen Sprachraums besonders verbunden war, dürfte den Ausschlag gegeben haben, daß die Deutsche Chemische Gesellschaft im Jahre 1907, nach Berthelots Tod, ausgerechnet

Graebe darum bat, einen Nachruf auf diesen als Politiker, Chemiker und Chemiehistoriker gleichermaßen berühmten Fachkollegen zu verfassen. Graebe ging auf diese Bitte ein und legte schon ein Jahr später einen sehr umfangreichen, bis heute viel zitierten Artikel vor, in dem er Werk und Wirken Berthelots darstellte und kritisch würdigte¹⁶²⁾. Über die Bedeutung von Berthelots "pyrogenen Synthesen" schrieb er in seinem Nekrolog:

"Das Studium des Acetylens hat dann Berthelot in ein neues großes Arbeitsgebiet, in das der pyrogenen Kohlenwasserstoffe, hinübergeführt. Als carbures pyrogènes bezeichnet er diejenigen Hydrüre des Kohlenstoffs, welche bei beginnender Rotglut, von 400-500° an, bis zur Weißglühhitze entstehen. Im Jahre 1866 zeigte Berthelot, daß bei mäßigem Glühen das Acetylen polymerisiert wird; hierbei tritt Benzol als Hauptprodukt auf. Durch diese berühmte Benzolsynthese wurde zum ersten Male gezeigt, daß es möglich ist, mittels einer einfachen Reaktion den Übergang von den aliphatischen Verbindungen zu den aromatischen zu bewerkstelligen. Vom Benzol ausgehend, hat dann Berthelot gleichfalls auf pyrogenem Wege eine Reihe wichtiger Kohlenwasserstoffe, deren Synthese freilich zum Teil schon auf andere Art erreicht war, aufgebaut. Aus Benzol erhielt er das Biphenyl, aus Toluol Anthracen. Die Anwendung von Kohlenwasserstoffgemengen erlaubte es, die pyrogenen Synthesen zu vermehren. Beim Durchleiten durch glühende Röhren lieferten Benzol und Methan die Homologen des Benzols; aus Benzol und Äthylen wurden Styrol und Naphthalin, aus Naphthalin und Äthylen das Acenaphthen gewonnen. Diese 1866 publizierten Resultate haben in interessanter Weise dazu beigetragen, die Reaktionen, welche bei der Gasfabrikation in den Retorten erfolgen, aufzuklären. Sie haben zugleich in hohem Maß anregend gewirkt, so daß auch von anderer Seite, pyrogene Versuche aufgenommen wurden, welche zu neuen Synthesen führten."¹⁶³⁾

Nach diesen Vorbemerkungen seien aus der großen Schar der Graebeschen Arbeiten über die Strukturaufklärung polycyclischer Aromaten nun diejenigen über die isomeren Kohlenwasserstoffe Anthracen und Phenanthren herausgegriffen und vorgestellt: Graebe war ohne Zweifel der erste Chemiker, der sich überhaupt Gedanken über die Strukturformel des Anthracens gemacht hatte. Schon 1868 stellte er in der kleinen Notiz, in der er die erfolgreich verlaufene Zinkstaub-Reduktion des Alizarins zum Anthracen bekanntgab, eine bemerkenswerte Überlegung über die Struktur jenes Kohlenwasserstoffes an, von dem sich das Alizarin ableitete. Dort hieß es über die Konstitution des Anthracens:

"Weil nun ... das Benzol C_6H_6 , das Naphtalin $C_{10}H_8$ und das Anthracen $C_{14}H_{10}$ eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bilden, die sich durch die Differenz C_4H_2 unterscheiden, so ist es sehr wahrscheinlich, daß das Anthracen in derselben Weise aus drei Benzolringen besteht, wie das Naphtalin aus zweien gebildet ist.



164)

Graebe hatte dem Anthracen damit also die Strukturformel zugewiesen, die wir heute dem Phenanthren geben. Da letzteres zu dem Zeitpunkt, als dieser Formelvorschlag veröffentlicht wurde, aber noch gar nicht entdeckt war – das Phenanthren wurde erst 1872 aus dem Rohanthracen isoliert –, fiel der Irrtum zunächst nicht weiter auf, zumal Graebe recht einleuchtende Argumente anführen konnte, um dem Anthracen gerade die obige, angular kondensierte Formel zuzuschreiben, und nicht die linear kondensierte, die er im übrigen durchaus in Erwägung gezogen hatte (Abb. 61). Sein Haupteinwand gegen die aus heutiger Sicht "richtige" Strukturformel bezog sich auf eine von Berthelot publizierte "pyrogene Synthese", nach der das Anthracen aus Styrol und Benzol darstellbar sein sollte. Diese Synthese, bei der in Wirklichkeit wohl eine ganze Reihe komplizierter Pyrolyse- und Cyclisierungsreaktionen abgelaufen sein dürften, schien Graebe nur dann verständlich, wenn man sich das Anthracen als angular kondensierte Verbindung vorstellte:

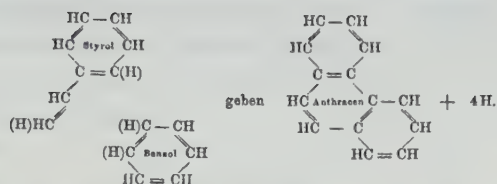


Abb. 60: Die von Berthelot beobachtete Synthese des Anthracens aus Styrol und Benzol schien Graebe nur interpretierbar zu sein, wenn man dem Anthracen jene Strukturformel zuschrieb, die wir heute dem Phenanthren geben. Aus: **Graebe/Liebermann (1870g)**, S. 316.

Die angulare Strukturformel des Anthracens hatte außerdem den Vorteil, daß in ihr die nach Kekulé's Benzoltheorie erforderliche Wechselfolge von Einzel- und Doppelbindungen problemlos unterzubringen war. Anders in der linear kondensierten Variante: Dort sah Graebe sich genötigt, die unten abgebildete "Brückenformel"

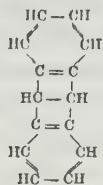


Abb. 61: Zunächst verworfener Strukturvorschlag für Anthracen. Aus: **Graebe/Liebermann (1870g)**, S. 315.

zu konstruieren, um überhaupt eine Alternative anbieten zu können. In der die drei Benzolringe des Anthracens noch als eigenständige aromatische Systeme erkennbar waren. Diese Formulierung, die nach Graebes Meinung gerade wegen der Para-Bindung im mittleren Ring "den Beziehungen zwischen Benzol, Naphtalin und Anthracen nicht mehr denselben einfachen Ausdruck"¹⁶⁵⁾ zu geben vermochte,

wirkte zum damaligen Zeitpunkt auf alle Beteiligten aber noch reichlich suspekt und wurde deshalb zugunsten der angularen Strukturformel verworfen. Zu Ehren kam die zunächst für unwahrscheinlich befundene Alternative erst wieder im Jahre 1872, in dem eine neue "pyrogene" Anthracen-Synthese gefunden worden war¹⁶⁶⁾: sie beruhte auf einer intramolekularen Cyclisierung des 2-Methyldiphenylmethans und war ohne jeden Zweifel nur mit der Annahme einer linearen Strukturformel des Anthracens vereinbar:

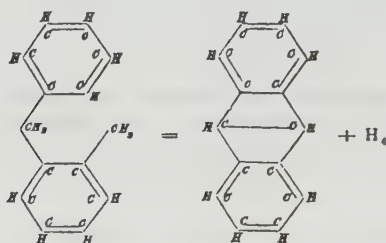
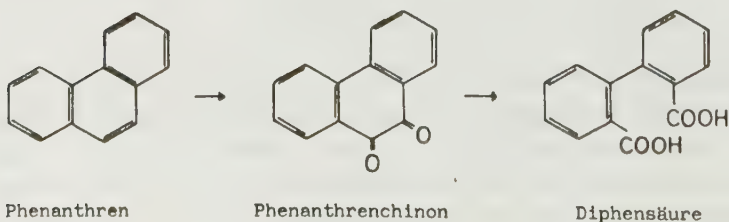


Abb. 62: Intramolekulare Cyclisierung des 2-Methyldiphenylmethans zu Anthracen. Aus: Van Dorp (1872), S. 1072.

Ins gleiche Jahr fiel die Entdeckung und Konstitutionsaufklärung des Phenanthrens¹⁶⁷⁾, die nun endgültig klar machte, daß die angular Strukturformel nicht dem Anthracen, sondern dem neuen isomeren Kohlenwasserstoff zugeschrieben werden müsse. Die Klärung der Strukturfrage hatte sich fast von selbst ergeben, als man merkte, daß der stufenweise oxidative Abbau des Phenanthrens erst zum Phenanthrenchinon und dann schließlich zur Diphensäure führte:



Letztere war nun eindeutig ein Diphenylderivat, woraus sich schlußfolgern ließ, daß die Diphenylstruktur offenbar schon im Phenanthren selbst vorgeprägt gewesen sein mußte. Dies wiederum sprach eindeutig für die angulare Anordnung der drei Benzolkerne. Eine Stütze erfuhr die Ansicht, daß das Phenanthren also ein "Diphenyl ist, in dem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwertige Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt sind"¹⁶⁸⁾, schließlich durch eine Reihe von Phenanthrensynthesen, die Graebe im Jahre 1873 publizierte¹⁶⁹⁾. Einmal mehr benutzte er als Strukturbeweis "pyrogene Synthesen", die in diesem Falle besonders leicht zu interpretieren waren, weil die ihm gelungene Cyclisierung des Stilbens oder auch des Dibenzyls zum Phenanthren unverständlich geblieben wäre, wenn man weiter an der angularen Anthracenformel festgehalten hätte.

In der chemiehistorischen Sekundärliteratur wird Graebe gemeinhin als Mitentdecker des Phenanthrens aufgeführt. Das ist insofern berechtigt, als er diesen, zunächst bei der BASF aus dem Rohanthracen isolierten und dann ihm zur Analyse Überlassenen Kohlenwasserstoff in der Tat sehr genau charakterisierte und studierte. Daß sich gleichzeitig und unabhängig von ihm Rudolph Fittig in Tübingen ebenfalls um die Strukturaufklärung des Phenanthrens bemühte - Fittig war übrigens auch der erste, der ganz klar aussprach, daß dem Phenanthren wohl die Strukturformel zukäme, die Graebe bisher dem Anthracen gegeben habe¹⁷⁰⁾ -, tut Graebes Verdiensten um die Phenanthren-Chemie sicher keinen Abbruch. Vielmehr ist diese "Doppelbearbeitung" des gleichen Themas ein Zeichen dafür, daß die Untersuchung von Steinkohlenteereinhaltsstoffen damals eben hochaktuell war und viele Chemiker faszinierte. Was die Forscher im einzelnen an diesem Thema reizte, wird ganz deutlich in einem Brief angesprochen, den Graebe an seinen Freund, den Industriechemiker Carl Glaser, schrieb: Eines der Hauptantriebsmomente für jede Untersuchung über die Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers war zweifellos ein schier unstillbarer "Farbstoffhunger", d.h. die Hoffnung, daß man unter den Derivaten eines jeden neuen Aromaten auch farbige Verbindungen antreffen könnte. Gerade im Falle des Phenanthrens, das dem Anthracen, der Muttersubstanz des Alizarins, ja strukturell so nahe verwandt war, lag diese Erwartung besonders nahe. Fast bedauernd mußte Graebe allerdings zugeben, daß es ihm noch nicht gelungen sei, farbige Derivate des neuen Kohlenwasserstoffes zu erhalten, der im Übrigen bis heute technisch keine Bedeutung erlangt hat. Über seine Phenanthren-Untersuchungen schrieb er an Glaser:

"Nach meiner Rückkehr hier habe ich sofort die Bearbeitung des Kohlenwasserstoffes begonnen, den Sie so freundlich waren mir zu geben und bin ich zu sehr interessanten Resultaten gelangt. Durch einmalige Krystallisation mit Alkohol erhält man daraus einen neuen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff voll-

kommen rein ... In Bezug auf das Verhalten ist in erster Linie das den Oxydationsmitteln gegenüber interessant. Der neue Kohlenwasserstoff liefert wie Anthracen ein Chinon $C_{14}H_8O_2$, doch muß das Oxydationsmittel viel energischer einwirken. ... Ich habe natürlich versucht analog der Alizarindarstellung zuerst eine Sulfosäure zu erhalten & diese mit Kali zu schmelzen, doch bisher ohne Erfolg, es scheinen nur ungefärbte Körper zu entstehen."¹⁷¹⁾

Mit diesem Zitat soll das Kapitel über die chemischen Probleme, mit denen sich Graebe in seiner Königsberger Zeit beschäftigte, abgeschlossen werden. Statt nun gleich danach zu fragen, wie sich Graebes Karriere nach seinem im Winter 1875 erfolgten Nervenzusammenbruch weitergestaltete, wollen wir die krankheitsbedingte Zäsur in seiner Biographie aber nutzen, um die chronologische Gliederung dieser Dissertation zu durchbrechen: An dieser Stelle soll vielmehr versucht werden, Graebes brieflichen Nachlaß auf die Frage hin auszuwerten, wie sich Verhalten, Interessen und Geisteshaltung des "homo politicus" Graebe vor dem Hintergrund der historischen Gegebenheiten und Ereignisse des 19. Jahrhunderts darstellen.

12. Graebes literarische Interessen

Die Tatsache, daß man in den Briefen, die der Student und junge Wissenschaftler Graebe an seine Eltern schrieb, auffallend viel Information über den Lesegeschmack eines später so bekannten Chemikers der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts findet – ein Thema, das in den bisher bekannten Briefen anderer zeitgenössischer Chemiker zudem höchst selten berührt wird¹⁾ –, fordert dazu auf, Graebes literarische Interessen wenigstens kurz zu skizzieren. Um die nicht nur für Literatursoziologen interessante Frage "Was hat ein Chemiker dieser Zeit eigentlich gelesen?" etwas zugänglicher zu machen, ist Graebes Lektüre, soweit sie aus seinem brieflichen Nachlaß erschießbar ist, tabellarisch²⁾ zusammengestellt worden (Abb. 63). Auch wenn die uns erhaltenen Mitteilungen über das, was Graebe als Theateraufführung gesehen oder als Buch gelesen hat, oft zu oberflächlich und zu wenig ergiebig sind, um daraus tiefergehende Aussagen über seine Geisteshaltung ableiten zu können³⁾, eröffnet sich bei der Analyse seiner Lektüre ein kulturgeschichtlich interessantes Bild, das Graebe in Leseverhalten und Lesegeschmack in mehrfacher Hinsicht als einen in das literarisch interessierte Publikum bürgerlicher Mittelschichten einzuordnenden Wissenschaftler erscheinen läßt.

Autor	Werk	Briefzitat; Signatur SSDM
About, E. (1828-1885)	L'homme à l'oreille cassée	Berlin, 4.2.1866; 1933-78/11
Allrici	Natur und Gott	Heidelberg, 6.11.1861; 1933-78/11
Auerbach, B. (1812-1882)	Auf der Höhe	Berlin, 19.10.1866; 1933-78/11
Balzac, H.de (1799-1850)	L'histoire des Treize	Karlsruhe, 23.1.1858; 1933-78/7
Benedix, R. (1811-1873)	Die zärtlichen Verwandten	Berlin, 14.3.1866; 1933-78/11
Birch-Pfeiffer, Ch. (1800-1868)	Wer ist sie?	Berlin, 16.10.1868; 1933-78/13
Brachvogel, A.E. (1824-1878)	Narciss	Karlsruhe, 6.2.1859; 1933-78/8
Brehm, A.E. (1829-1884)	Thierleben	Heidelberg, 28.6.1863; 1933-78/19
Bulwer-Lytton, E.G. (1803-1873)	Rienzi	Heidelberg, 15.1.1864; 1933-78/18
Byron, G.G.N. (1788-1824)	A Strange Story	Karlsruhe, 1.11.1858; 1933-78/7
Chesterfield, Ph.D. (1694-1773)	Gedichte	Karlsruhe, 23.1.1858; 1933-78/7
Dickens, Ch. (1811-1870)	The Giaour	Heidelberg, 24.11.1861; 1933-78/16
Ebers, G.M. (1837-1898)	Letters to his Son	Elberfeld, 8.11.1860; 1933-78/9
Fielding, H. (1707-1754)	The Life and Adventures of Nickolas Nickleby	Berlin, 8.2.1867; 1933-78/12
Frenzel, K.W.Th. (1827-1914)	Eine ägyptische Königstochter	Elberfeld, 8.11.1860; 1933-78/9
Freytag, G. (1816-1895)	Tom Jones	Karlsruhe, 23.10.1859; 1933-78/8
Frenzel, K.W.Th. (1827-1914)	Freier Boden	Karlsruhe, 24.5.1860; 1933-78/9
Freytag, G. (1816-1895)	Die Journalisten	Berlin, 14.3.1866; 1933-78/11
Freytag, G. (1816-1895)	Soll und Haben	Elberfeld, 7.11.1860; 1933-78/9
Freytag, G. (1816-1895)	Die Ahnen	Elberfeld, 13.11.1860; 1933-78/9
Freytag, G. (1816-1895)	Die verlorene Handschrift	Berlin, 23.12.1867; 1933-78/12
Freytag, G. (1816-1895)	Die Journalisten	Berlin, 12.1.1868; 1933-78/13
Freytag, G. (1816-1895)	Soll und Haben	Berlin, Dez. 1865; 1933-78/10
Freytag, G. (1816-1895)	Die Ahnen	Berlin, 23.12.1867; 1933-78/12
Freytag, G. (1816-1895)	Die verlorene Handschrift	Königsberg, 30.11.1872; 1933-79/1
Freytag, G. (1816-1895)	Die verlorene Handschrift	Berlin, 14.3.1866; 1933-78/11
Freytag, G. (1816-1895)	Die verlorene Handschrift	Berlin, 23.12.1867; 1933-78/12

- Bilder aus der deutschen
Vergangenheit
Karl Mathy
Berlin, 1.11.1868; 1933-78/13
- Broschüre über Schlösser
Faust
Reise nach Rom
Gedichte
Leipzig, 19.2.1870; 1933-78/15
- Pitt und Fox
Wanderjahre in Italien
Das Urbild des Partüffe
Geschichte
Heidelberg, 6.11.1861; 1933-78/16
- Italienische Reise
Lichtenstein
Gedichte
Reisebilder
Die Lehre von den Tonempfindungen
Populäre Vorträge
Buch vom Fürsten Bismarck
Novellen
?
Kosmos
Heidelberg, 24.2.1861; 1933-78/16
- Die Hagestolzen
Peasant Life in Germany
Prinz von Homburg
Kleist, H.v. (1777-1811)
Heidelberg, 28.6.1863; 1933-78/19
- Heidelberg, 16.1.1861; 1933-78/16
- Karlsruhe, 22.10.1858; 1933-78/7
- Karlsruhe, 31.1.1858; 1933-78/7
- Karlsruhe, 7.12.1859; 1933-78/8
- Karlsruhe, [o.D.] ; 1933-78/7
- Karlsruhe, 23.1.1858; 1933-78/7
- Karlsruhe, 23.2.1859; 1933-78/8
- Karlsruhe, 24.2.1859; 1933-78/8
- Karlsruhe, 29.1.1860; 1933-78/9
- Heidelberg, 15.1.1864; 1933-78/18
- Leipzig, 25.2.1870; 1933-78/15
- Leipzig, 4.12.1869; 1933-78/14
- Karlsruhe, 1.11.1858; 1933-78/7
- Karlsruhe, 27.11.1858; 1933-78/7
- Karlsruhe, 24.5.1860; 1933-78/9
- Berlin, 15.7.1866; 1933-78/11
- Heidelberg, 4.5.1863; 1933-78/19
- Berlin, 2.12.1865; 1933-78/10
- Berlin, 1.11.1868; 1933-78/13
- Berlin, 12.1.1868; 1933-78/13
- Heidelberg, 24.2.1861; 1933-78/16
- Karlsruhe, 23.1.1858; 1933-78/7
- Karlsruhe, 23.2.1859; 1933-78/8
- Karlsruhe, 29.1.1860; 1933-78/9
- Heidelberg, 16.1.1861; 1933-78/16
- Karlsruhe, 22.10.1858; 1933-78/7
- Karlsruhe, 31.1.1858; 1933-78/7
- Karlsruhe, 7.12.1859; 1933-78/8
- Karlsruhe, [o.D.] ; 1933-78/7
- Gervinus, G.G. (1805-1871)
Goethe, J.W.V. (1749-1832)
Gottschall, R.v. (1823-1909)
Gregorovius, F.A. (1821-1891)
Gutzkow, K.F. (1811-1878)
Häusser, L. (1818-1867)
Hamel, E. (1826-1898)
Hauff, W. (1802-1827)
Hebel, J.P. (1760-1826)
Heine, H. (1799-1856)
Helmholtz, H. (1821-1894)
Hesekiel, J.G.L. (1819-1874)
Heyse, P. (1830-1914)
Homer
Humboldt, A.v. (1769-1859)
Iffland, A.W. (1759-1814)
Johnson, Miss
Kleist, H.v. (1777-1811)

König, H.	Die Clubisten in Mainz	Berlin, 10.11.1865; 1933-78/10
Kugler, F. (1808-1858)	Kunstgeschichte	Dresden, 13.9.1862; 1933-78/17
Laboulaye, E.de (1811-1858)	Paris en Amérique	Berlin, 17.2.1869; 1933-78/14
Laube, H. (1806-1884)	Demetrius	Leipzig, 4.12.1869; 1933-78/14
Lessing, G.E. (1729-1781)	Trauerspiele	Karlsruhe, 23.1.1858; 1933-78/7
	Minna von Barnhelm	Karlsruhe, 23.1.1858; 1933-78/7
	Emilia Galotti	Karlsruhe, 23.10.1859; 1933-78/8
	Nathan der Weise	Dresden, 13.9.1862; 1933-78/17
	Molière	Heidelberg, 8.11.1863; 1933-78/19
Lindau, P. (1839-1919)	Geschichte der Aufklärung	Königsberg, 13.5.1872; 1933-79/1
Lecky, W.E.H. (1838-1903)	Geschichte der Plastik	Berlin, 6.2.1869; 1933-78/14
Lübke, W. (1826-1893)	Englische Geschichte	Berlin, 15.7.1866; 1933-78/11
	Critical and historical Essays	Berlin, 27.2.1869; 1933-78/14
Macaulay, Th.B. (1800-1859)	Das Stammschloß	Karlsruhe, 24.5.1860; 1933-78/9
May, K.F. (1842-1912)	Reisebriefe	Leipzig, 4.1.1870; 1933-78/15
Mendelssohn-Bartholdy, F. (1809-1847)	Komödien	Heidelberg, 17.9.1868; 1933-78/13
Molière (1622-1673)	Letters	Dresden, 13.9.1862; 1933-78/17
Montague, M.P. (1689-1762)	Gedichte	Heidelberg, 7.6.1865; 1933-78/10
Moore, Th. (1779-1852)	Der böse Geist	Karlsruhe, 1.11.1858; 1933-78/7
Nestroy, J.N. (1801-1862)	Lumpazivagabundus	Karlsruhe, 27.3.1859; 1933-78/8
Oppermann, A. (1827 - ?)	Ernst Rietschel	Berlin, 11.10.1866; 1933-78/11
Parker, Th. (1810-1860)	Betrachtungen über die Liebe	Berlin, 18.10.1866; 1933-78/11
Perthes, K.Th. (1809-1867)	Friedrich Perthes Leben	Elberfeld, 8.11.1860; 1933-78/9
Rabener, G.W. (1714-1771)	Satirische Briefe	Heidelberg, 6.11.1861; 1933-78/16
Reuter, F. (1810-1874)	De Reis' nah Konstantinopel	Berlin, 17.2.1869; 1976-29s
	Ut mine Stromtid	Heidelberg, 16.1.1861; 1933-78/16
		Heidelberg, 19.4.1863; 1933-78/19
		Heidelberg, 4.5.1863; 1933-78/19
		Karlsruhe, 1.11.1858; 1933-78/7
		Berlin, 1.11.1868; 1933-78/13
		Berlin, Juni 1866; 1976-29s

Rosen, J. (1833 - ?)	Die Nullen	Berlin, 19.10.1866; 1933-78/11
Salm-Salm, A. (1840 - ?)	Zehn Jahre aus meinem Leben	Königsberg, 4.5.1875; 1933-79/5
Sand, G. (1804-1876)	Les Maîtres sonneurs	Heidelberg, 2.6.1861; 1933-78/16
Scheffel, J.V.v. (1826-1886)	Ekkehard	Berlin, 27.2.1869; 1933-78/14
Schiller, F. (1759-1805)	Gedichte	Karlsruhe, 24.2.1859; 1933-78/8
	Jungfrau von Orleans	Karlsruhe, 10.10.1859; 1933-78/8
	Wallenstein	Karlsruhe, 1.11.1858; 1933-78/7
	Don Carlos	Karlsruhe, 29.1.1860; 1933-78/9
	Das Lied von der Glocke	Karlsruhe, 23.10.1859; 1933-78/8
	Götz von Berlichingen	Heidelberg, 24.11.1861; 1933-78/16
	Die Bürgschaft	Karlsruhe, 26.2.1860; 1933-78/9
Schlosser, F.Ch. (1776-1861)	Weltgeschichte	Karlsruhe, 16.2.1859; 1933-78/8
		Heidelberg, 16.1.1861; 1933-78/16
		Heidelberg, 15.1.1864; 1933-78/18
Schopenhauer, A. (1788-1860)	?	Berlin, 24.7.1876; 2096
Schweitzer, J.B.v. (1833-1875)	Der Zeitgeist und das Christentum	Freiburg, 16.8.1861; 1933-78/16
Scribe, E. (1791-1861)	Das Glas Wasser	Karlsruhe, 22.10.1858; 1933-78/7
	Adrienne Lecouvreur	Heidelberg, 6.11.1861; 1933-78/16
Shakespeare, W. (1564-1616)	Viel Lärm um nichts	Karlsruhe, 27.3.1859; 1933-78/8
	Was ihr wollt	Karlsruhe, 18.5.1859; 1933-78/8
	Heinrich IV	Karlsruhe, 29.5.1859; 1933-78/8
	Das Wintermärchen	Berlin, 19.9.1862; 1933-78/17
	Ein Sommernachtstraum	Karlsruhe, 23.10.1859; 1933-78/8
	Macbeth	Berlin, Dez. 1865; 1933-78/10
Sophokles	König Ödipus auf Colonus	Karlsruhe, 1.11.1858; 1933-78/7
	Antigone	Karlsruhe, 29.1.1860; 1933-78/9
Spielhagen, F. (1829-1911)	Die problematischen Naturen	Berlin, 14.3.1866; 1933-78/11
	In Reih' und Glied	Berlin, 2.4.1866; 1933-78/11
	Vanity Fair	Leipzig, 19.2.1870; 1933-78/15
	?	Heidelberg, 16.6.1861; 1933-78/16
Thackeray, W.M. (1811-1863)	Tagebücher	Berlin, Juni 1866; 1976-29s
Turgenev, I.S. (1818-1883)	Kritische Gänge	Berlin, 17.2.1869; 1976-29s
Varnhagen, K.A.v. (1785-1858)	Freischaren und Royalisten	Heidelberg, 7.5.1861; 1933-78/16
Vischer, F.Th. (1807-1887)		Berlin, 11.10.1866; 1933-78/11
Wachenhusen, H. (1823-1898)		

Wie die tabellarische Zusammenstellung zeigt, hat Graebe, dessen "Belesenheit in der neueren Roman- und schönwissenschaftlichen Litteratur und seine Art ihrer Besprechung"⁴⁾ auch von Zeitgenossen als außergewöhnlich und auffallend empfunden wurde, viel und vielfältige Lektüre aufgenommen und sich dadurch sicherlich gediegene Kenntnisse von Bildungsgütern seiner Zeit sowie eine gewisse literarische Orientierung angeeignet⁵⁾. Zumindest kannte er repräsentative Klassiker ebenso wie zeitgenössische Modeautoren. Von seiner Lektüre erwartete er, wie das nachfolgende Zitat zeigt, zum einen Unterhaltung, Entspannung, Abwechslung:

"Ihr seht, daß ich mich hin und wieder etwas mit Romanen beschäftige; ich habe manchmal das Bedürfnis eine leichtere Lectüre, wie chemische Abhandlungen in die Hand zu nehmen."⁶⁾,

doch ist auf der anderen Seite auch ein immenses Bildungsbedürfnis unübersehbar: Neben Romanen, Dramen und Komödien deutscher, englischer und französischer Schriftsteller - letztere las Graebe teilweise sogar im fremdsprachigen Original - sind Reisebeschreibungen, Memoiren und Biographien aufgezählt. Auch zahlreiche allgemeinbildende Werke mit naturwissenschaftlichem, literatur- oder kunstgeschichtlichem oder aber allgemein historischem Inhalt werden genannt. Da sich auffallend viele historische Darstellungen in seiner Lektüreliste finden, seien zu diesem Punkt einige Worte gesagt: Mit dem seit Mitte des 19. Jahrhunderts geläufigen Begriff "Historismus" läßt sich, so vielschichtig dieser Terminus auch ist, die geistige Entwicklung des gesamten Jahrhunderts erfassen. Das historische Denksystem, der Aspekt der Geschichtlichkeit jeglicher kulturellen Erscheinung wurde zur Grundkategorie aller geisteswissenschaftlichen Disziplinen⁷⁾: Im 19. Jahrhundert nahm die "Geschichtswissenschaft" einen ungeahnten Aufschwung, und zwar nicht nur im universitären Bereich, sondern gleichermaßen im Bewußtsein des Bildungsbürgertums, das vor allem durch die populärwissenschaftlichen Werke anerkannter Fachhistoriker an dieser Strömung teilhatte. Vor diesem Hintergrund also ist Graebes ausgeprägte Vorliebe für das Fach Geschichte zu sehen: Schon während seiner Heidelberger Studienzeit zählte er zu den regelmäßigen Hörern des bekannten Heidelberger Historikers Ludwig Häusser⁸⁾, und es war logisch, daß dieses tiefe, sich in so jungen Jahren manifestierende historische Interesse bald auch die Geschichte der eigenen Fachdisziplin, der Chemie, miteinschloß: Schon in Leipzig, als frischgebackener Privatdozent, hatte Graebe eine chemiegeschichtliche Vorlesung angeboten⁹⁾ und als Emeritus widmete er sich mit ganzer Kraft seinem Hobby, der Chemiegeschichte¹⁰⁾. Wenn man, diese Entwicklung bedenkend, nun versucht, Graebes Lektüreliste zu analysieren und in ihr gewisse Interessen-

schwerpunkte ausfindig zu machen, so fällt sehr bald auf, daß Graebe etliche der von namhaften Historikern verfaßten, populären Geschichtsdarstellungen kannte und immer wieder zur Hand genommen hat, so z.B. die "Weltgeschichte" von Friedrich Christoph Schlosser (1776-1861), jenes Historikers also, aus dessen akademischer Schule der schon erwähnte Ludwig Häusser hervorgegangen war, ferner die "Englische Geschichte" des britischen Politikers und Geschichtswissenschaftlers Thomas Babington Macaulay (1800-1859), die Arbeiten von Gottfried Gervinus (1805-1871) und last not least natürlich die Werke Häussers selbst. Durch diese Lektüre wurde Graebes Geschichtsbild geprägt und es ist verständlich, daß sie ihn dazu anregte, auch später jeder ideen- und geistesgeschichtlichen Darstellung besonderes Interesse entgegenzubringen:

"Ich lese augenblicklich mit großem Interesse die Geschichte der Aufklärung von Lecky (Übersetzung von Jolowicz). Die Geschichte der Entwicklung der Industrie, der Wissenschaften & vor Allem der Ansichten der Menschen ist im Allgemeinen zu wenig bekannt und ist doch sicherlich ebenso interessant, ja für mich interessanter als die Geschichte der Fürsten^[1] der Kriege & der staatlichen Entwicklungen. Wie wunderbar ändern sich oft die Anschauungen; wie vollkommen unbegreiflich sind uns jetzt viele der Ideen, welche früher die Menschen bewegten und ihre Handlungen veranlaßten. Die Verfolgung der Ketzer, das Verbrennen der Hexen, die Sklaverei sind Erscheinungen in der Geschichte der Menschen voll von Interesse. Mag Manches früher besser gewesen sein, so ist doch sicherlich die Civilisation im Großen & Ganzen mächtig vorangeschritten. Die Vernichtung des Hexenglaubens & der religiösen Verfolgung, der Verfall der Ansichten über die zukünftigen Strafen, die Abschaffung der Askese sind großartige Siege."¹¹⁾

Dem für das 19. Jahrhundert so typischen allgemeinen Interesse an Geschichte verdanken auch die damals vielgelesenen, figuren- und umfangreichen historischen Romane ihre beständige und in weiten Kreisen feststellbare Beliebtheit. Hervorgetreten war diese Prosagattung erst um das Jahr 1800 mit den Romanen Sir Walter Scotts (1771-1832), dessen Bücher stilbildend für alle späteren Werke dieses Genres wurden. Schon ein flüchtiger Blick auf Graebes Lektüreliste zeigt nun, daß dort auch eine stattliche Anzahl historischer Romane aufgeführt ist: Fast ausnahmslos handelt es sich dabei um Werke, die - und das ist anhand der Auflagenhöhen und der Zahl der damals in Leihbibliotheken¹²⁾ vorhandenen Exemplare leicht zu beweisen - zu den "Bestsellern" ihrer Zeit gehörten: Namentlich genannt werden z.B. die historischen Romane des außerordentlich produktiven englischen Schriftstellers und Politikers Edward George Bulwer-Lytton (1803-1873), der als Verfasser von "Die letzten Tage von Pompeji" auch heute noch ein Begriff ist, von Ludwig Hesekei (1819-1874), Victor von Scheffel (1826-1886), Karl Frenzel (1827-1914), Gustav Freytag (1816-1895) und schließlich von Wilhelm Hauff (1802-1827), über dessen Ritterroman "Lichtenstein" Graebe schrieb:

"Ich las auch während dieser Zeit Hauff's Lichtenstein. Mir sagte dieses Buch recht zu, neben dem Unterhaltenden findet man auch viel Belehrendes. Sehr interessant sind die Beschreibungen der damaligen Lebensweise."¹³⁾

An diesem Zitat wird deutlich, daß Graebe einen historischen Roman allgemein für anspruchsvolle Unterhaltungslektüre hielt, den er als bildungsbeflissener Leser bewußt wählte, um sich belehren zu lassen. Dieser Bildungsanspruch wurde durch die sog. "Professoren-Romane" noch weitergehend erfüllt, Romane, die von Universitätsprofessoren wie z.B. dem Königsberger Rechtshistoriker Felix Dahn (1834-1912), dem Breslauer Germanisten Gustav Freytag oder dem Leipziger Ägyptologen Georg Moritz Ebers (1837-1898) verfaßt wurden, und ganz bewußt - natürlich literarisch verbrämt - gelehrte Kenntnisse der Vergangenheit vermitteln wollten. Als klassisches Beispiel für einen solchen, sogar mit wissenschaftlichen Anmerkungen versehenen kulturhistorischen "Professoren-Roman" darf Scheffels "Ekkehard. Eine Geschichte aus dem zehnten Jahrhundert"¹⁴⁾ gelten, ein Werk, das man im Übrigen auch in Graebes Lektüreliste genannt findet. Ein weiteres Paradebeispiel ist Gustav Freytags Romanzyklus "Die Ahnen", in dem am Geschick zweier Familien das Werden des deutschen Volkes von der Germanenzeit bis zum Jahr 1848¹⁵⁾ dargestellt wird. Bei dieser Schilderung ließ Freytag sich zwangsläufig von den politischen Ideen leiten, zu denen er sich als Vertreter preußisch-kleindeutscher und bürgerlich-nationaler Bestrebungen auch im öffentlichen Leben bekannte. Das Ideal, das er hier wie auch in anderen Werken verherrlichte, war der bürgerliche Mittelstand als Träger von Staat und Kultur. Das in diesem Roman gezeichnete breite kulturgeschichtliche Panorama sowie die - unter Verwertung zeitgenössischer germanistischer Kenntnisse - an die jeweils geschilderte Epoche angepasste Sprache stellten das Buch ganz offensichtlich in den Dienst der geschichtlichen Bildung des Lesers. Graebe schätzte Freytag, einen der großen Erfolgsautoren des 19. Jahrhunderts, außerordentlich und kannte zahlreiche seiner Werke, die er auch den Schwestern zur Lektüre empfahl. Freytags Romane mußten dem Leser zwangsläufig ein idealisierendes Bild der Vergangenheit vermitteln, das geprägt war von der Vorstellung, Geschichte bedeute Fortschritt und zunehmende Verwirklichung von Freiheit:

"Den ersten Band Freitags "Aus deutscher Vergangenheit" habe ich zum größten Theil gelesen. Der dreißigjährige Krieg ist der Hauptgegenstand dieses Bandes. Es muß schrecklich [1] ganz entsetzlich bei uns in Deutschland ausgesehen haben. Eine Rohheit & eine Verwilderung herrschte [1] von der wir keine Vorstellung mehr haben. Man kann mit einem gewissen Stolz auf die verflorbenen 200 Jahre zurücksehen, wenn man bedenkt [1] wie verhältnißmäßig rasch sich die Zustände, trotz aller politischen Zerfahrenheit wieder gemacht haben."¹⁶⁾

Werke wie die des "Bestseller-Autors" Gustav Freytag trugen im Übrigen bestimmt nicht dazu bei, die tradierte Abneigung gegen nicht-assimilierte Juden abzubauen: Im Roman "Soll und Haben" werden z.B. deutlich antisemitische Tendenzen vertreten, die sich auch in der Figur des "Schmock" in den "Journalisten" widerspiegeln. Über dieses Lustspiel - es geht um eine harmlose Liebesgeschichte vor dem Hintergrund politischer Auseinandersetzungen - schrieb Graebe den Eltern ein paar Zeilen, die sein Rezeptionsverhalten deutlich machen:

"Vergangenem Donnerstag habe ich im Theater so gründlich gelacht wie fast nie und zwar fast durch das ganze Stück hindurch. Die Journalisten von Freitag sah ich zum ersten Male. Die Aufführung war ausgezeichnet. Ich kenne wenig Stücke die soviel Witz und Humor und doch Wahrheit, doch wirkliches Leben dem Zuschauer vorführen. Freitag war mir bisher von der Seite eines Bühnendichters ganz fremd; in dem gemeinten Stück hat er aber sicherlich bewiesen, daß er auch auf diesem Gebiet einer der besten lebenden Schriftsteller ist."¹⁷⁾

Was Graebe begeisterte, war der "gesunde" Humor, der uns heute angesichts der im Stück enthaltenen antisemitischen Tendenzen und des idealisierend gezeichneten Bildes der bürgerlichen Gesellschaft nicht unbedingt gelungen scheint und schon von Zeitgenossen kritisch kommentiert wurde.

Daß man in Graebes Lektüreliste zahlreiche "Klassiker"¹⁸⁾, wie z.B. Goethe, Schiller, Kleist, Lessing, Shakespeare neben typischen, heute aufgrund ihrer Mittelmäßigkeit allerdings meist vergessenen Gründerzeitdichtern wie Friedrich Spielhagen (1829-1911), Hans Wachenhusen (1823-1898), Karl Gutzkow (1811-1878) oder etwa Berthold Auerbach (1812-1882) aufgezählt sieht, darf nicht verwundern. Erfolgreich und in aller Munde war damals jene triviale und epigonale Tagesliteratur, die für uns nur noch kulturhistorischen Wert besitzt, während Autoren wie Keller, Storm, Mörike und Raabe, die heute als typische Vertreter des Realismus genannt werden, eher Randerscheinungen des literarischen Lebens waren. Dennoch bleibt die Frage, worin eigentlich die Wirkung eines Autors wie Friedrich Spielhagen lag, der - heute fast vergessen - in den sechziger bis achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts zweifellos zu den meistgelesenen deutschen Schriftstellern gehörte. Graebes Äußerungen über Spielhagens 1861/62 erschienenen Roman "Problematische Naturen", der den Verfasser mit einem Schlag berühmt machte, stehen repräsentativ für das, was ihm die Gesellschaftsromane zeitgenössischer Modeautoren vermitteln:

"Einen Roman habe ich einmal wieder in die Hand genommen, die problematischen Naturen von Spielhagen. Überaus spannend in der Entwicklung, in einem sehr schönen gewandten Stile [sic!] geschrieben, gehört dies Buch gewiß mit zu den besten Erscheinungen der Romanliteratur in den letzten Jahren. Die Charaktere sind schön & bestimmt geschildert, nur zum Theil und zwar gerade die, auf welche sich der Titel des Buches bezieht, nicht wahr genug, wenigstens machen

dieselben mir diesen Eindruck, soweit ich es nach dem bis jetzt Gelesenen beurtheilen kann. Ich bin kein Freund dieser Menschen, die nach Goethe's Ausspruch keiner Lage gewachsen sind, in der sie sich befinden & denen keine genug thut, und freue mich dann stets, wenn im Buch ein Character auftaucht, der seine Stellung im Leben ganz ausfüllt."¹⁹⁾

Es fällt hier wie in anderen Fällen auf, daß Graebe den in einigen Zeit- und Gesellschaftsromanen unternommenen Versuch gelegentlicher Sozialkritik aus bürgerlich-liberaler Sicht, die den meisten Autoren durch ihre hauptberufliche journalistische Tätigkeit nahegelegt wurde, meist ohne Kommentar oder lediglich mit oberflächlichen Worten bedachte:

"Den historischen Roman, Freier Boden von Carl Frenzel, habe ich jetzt durchgelesen. Ich habe ihn mit Interesse verfolgt. Wenn auch gerade kein sehr großer politischer Schwung durch das Ganze geht und die Charactere etwas leicht gezeichnet sind, so macht doch im Allgemeinen das Buch einen befriedigenden Eindruck."²⁰⁾

Was ihn interessierte, war die Schilderung der Menschen im Alltag, die Darstellung ihrer Entwicklung, wobei er gebrochenen Charakteren, deren Pläne und Phantasien größer waren als ihre Taten, offensichtlich wenig Verständnis entgegenbrachte. Er schätzte vielmehr dynamische, erfolgreiche Helden, die zielstrebig ihre Aufgaben meisterten und deswegen von der bürgerlichen Mittelschicht als Leitbild betrachtet werden konnten:

"Heute habe ich angefangen in Perthes Leben zu lesen und mich recht daran erfreut. Der herrliche strebsame Character des jungen Perthes entwickelt sich so klar und scharf vor den Augen des Lesers, daß man mit dem größten Interesse allen, auch den gewöhnlichsten, Begebenheiten folgen muß. Die Entwicklung vom Jüngling zum Manne zeigt recht, wie wahr es ist, daß ein Character sich nur im Strom der Welt recht ausbildet."²¹⁾

Und:

"Ich habe allerlei gelesen, was mich interessirt hat, Rietschel's Leben von Oppermann. Wie hat sich doch mancher Mensch ablagen müssen, um etwas Tüchtiges zu werden. Rietschel ist ein Beispiel wie ein bedeutender Mensch sich aus den kleinsten Verhältnissen heraus emporarbeiten kann, ein echtes Vorbild in jeder Beziehung."²²⁾

Ohne die Psychoanalyse bemühen zu wollen, sei darauf hingewiesen, daß in der hier deutlich werdenden Sympathie für aktive, ihre Pläne realisierende, strebsame Menschen ein innerlicher Konflikt für den ehrgeizigen und Karrierebewußten Graebe vorprogrammiert war: Er, der zumindest unmittelbar nach dem wenig glorreichen Abschied von Königsberg ein gebrochener Mann war - die angestrebte Rolle des erfolgreichen und Überall gefragten Professors konnte Graebe vorerst nicht weiterspielen -, litt zeitweise sehr unter der ihm durchaus bewußten Diskrepanz zwischen Wunschbild und Realität sowie an dem eigenen Unvermögen, beides zur Deckung zu bringen.

Erstaunlicherweise war Graebe, dessen Briefstil nicht gerade ein stark ausgeprägtes Sprachgefühl verrät, verhältnismäßig hellhörig, wenn die Diktion in lediglich für den Tagesbedarf geschriebenen Stücken zu banal war, die Charakterisierung der Gestalten ohne Niveau, ihr Handeln unmotiviert oder das Werk dramaturgisch einfach schlecht aufgebaut:

"Wir hörten ein reizendes kleines Lustspiel, welches sehr gut gegeben wurde und ein größeres neues Stück von Rosen, "die Nullen", welches sehr unbedeutend ist,¹⁾ aber durch das gute Spiel doch erträglich war. Letzteres Stück wird wohl bald wieder von der Bühne verschwinden, da es keinen Anklang gefunden und zwar mit Recht."²³⁾

Zum Teil waren Graebes literarische Kenntnisse - das zeigten bereits die obigen Zitate - eine Frucht regelmäßiger Theaterbesuche. Die Beliebtheit des Theaters als vornehme bürgerliche Bildungsanstalt, als Treffpunkt der Gesellschaft, ist aus vielen seiner Briefe herauszuhören. Wenn es zeitlich nur irgendwie zu ermöglichen war, ging Graebe einmal wöchentlich ins Theater oder in die Oper²⁴⁾. Dort konnte er sich entspannen und zugleich amüsieren, was letztlich seiner Kreativität zugute kam. So wissen wir aus einem Bericht Caros, daß die für die Strukturaufklärung des Alizarins entscheidende Idee, der rote Krappfarbstoff könne chemisch gesehen möglicherweise ein Chinon sein, Graebe ausgerechnet während einer Theatervorstellung eingefallen war:

"Graebe aber - wie ich von ihm selbst weiß - ist ganz selbstständig [sic!] auf Grund seiner bahnbrechenden Chinonarbeit zu seiner richtigen Constitutionserkenntnis der Chloroxynaphtalinsäure, und von da aus durch einen "auf die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften" gestützten Analogiegchluss (während einer Theatervorstellung!) zur Formel des Alizarins gelangt."²⁵⁾

13. Graebes politischer Standpunkt¹⁾

In Graebes Briefen spielen politische Äußerungen nur dann eine auffallende Rolle, wenn die tagespolitischen Ereignisse ihn persönlich oder aber seine in Frankfurt lebende Familie unmittelbar zu betreffen drohten. Diese besondere Quellenlage bringt es mit sich, daß ein moderner Historiker zwar rekonstruieren kann, wie Graebe z.B. die Lage während des Deutsch-Dänischen (1864) oder des Preußisch-Österreichischen Krieges (1866) beurteilte und sich auch ein Bild davon machen kann, mit welchen Gefühlen Graebe die Siegesmeldungen im Deutsch-Französischen Krieg (1870/71) zur Kenntnis nahm; dagegen fällt es uns Heutigen schwer, aus Graebes oftmals wenig ergiebigen und zudem recht sporadischen Kommentaren mehr herauszulesen als allenfalls eine politische Grundhaltung. Jedenfalls muß man aber festhalten, daß Graebe politisch interessiert

war und sicherlich – zumindest lassen das die Briefe an den schon aus Berufsgründen tagespolitisch gut informierten Vater erkennen – im Freundes- und Familienkreis gerne "politisierte". Er war ein regelmäßiger und eifriger Zeitungsleser, wobei er deutlich jene Blätter bevorzugte, die für eine gemäßigt liberale Grundhaltung bekannt waren: namentlich genannt werden in seinen Briefen die "Augsburger Allgemeine Zeitung"²⁾, eine der bedeutendsten politischen Tageszeitungen im Deutschland des 19. Jahrhunderts, das "Frankfurter Journal"³⁾ – es war seit 1848 das führende Organ der Demokraten und gehörte später der Nationalliberalen Partei –, die "Frankfurter Zeitung"⁴⁾, die große Tageszeitung der Linksliberalen, ferner die nationalliberale Berliner "National-Zeitung"⁵⁾ und schließlich politisch-satirische Wochenblätter wie der "Kladderadatsch"⁶⁾ oder die "Fliegenden Blätter"⁷⁾. Als Zeichen politischen Interesses kann es zweifellos auch gewertet werden, daß Graebe während seiner Berliner Zeit ab und an die Gelegenheit benutzte, um Reichstagsdebatten zuzuhören:

"Neulich war ich zum ersten Male seit zwei Jahren im Abgeordnetenhaus und war so glücklich der interessanten Debatte über den Provinzialfond beizuwohnen. Bismar[c]k's Reden hören, sich nicht so gut an, als sie sich lesen. Alles was er sagt ist klar und bestimmt, aber er hat keine große Gewandtheit in der Technik des Sprechens. Die Sätze kommen ziemlich abgebrochen heraus."⁸⁾

Graebe gehörte zu den Anhängern der 1861 gegründeten Fortschrittspartei⁹⁾, der ersten Partei, die mit dem Anspruch auftrat, die vielen deutschen Kleinstaaten zu einem gesamtdeutschen Reich unter preußischer Hegemonie vereinigen zu wollen. Die Fortschrittspartei verstand sich selbst als bürgerliche Partei der Reformkräfte und geriet während des zwischen 1861 und 1866 ausgetragenen Streites um die Heeresreform heftig mit den Vorstellungen der preußischen Regierung in Konflikt, die sich mit den liberalen, über die Parlamentsmehrheit verfügenden "Fortschrittlern" nicht über die Frage der militärischen Stärke einigen konnte. Ihre Mitglieder rekrutierte die Fortschrittspartei, zu deren Gründungsmitgliedern bezeichnenderweise Männer wie der Erfinder und Unternehmer Werner von Siemens (1816–1892) oder aber der Anatom Rudolf Virchow (1821–1902) zählten, Überwiegend aus dem aufstrebenden städtischen Bildungsbürgertum und aus Akademikerkreisen. Da besonders viele Naturwissenschaftler in dieser mitgliedsstarken Partei organisiert waren, sind Graebes wiederholte Sympathiebekundungen für die Politik der Fortschrittler keineswegs etwas Außergewöhnliches, sondern im Gegenteil ganz typisch für einen Mann seiner sozialen Stellung und seiner familiären Herkunft:

"An meinem Tisch nahm daher bald auch eine Gesellschaft Platz, ein Telegraphenbeamter, ein anderer Herr & dessen zwei junge Schwägerinnen. Es wurde sehr eifrig politisirt, der eine Herr eifriger Anhänger von Bismarck, der Beamte liberale Partei, die beiden Damen & ich Fortschritt. Ich habe mich

recht gewundert, wie diese jungen Mädchen für Politik sich interessirten und wie verständig dieselben darüber sprachen. Für Manche sind dieselben deßhalb wohl Blaustrümpfe, mir hat es gefallen."¹⁰⁾

Wie allen Fortschrittlern waren ihm zwei politische Forderungen besonders wichtig: Die erste betraf die Rechte des Parlamentes, die nach Graebes fester Meinung unter keinen Umständen von der Regierung angetastet werden durften. Genau das hatte der konservative preußische Ministerpräsident Otto von Bismarck (1815-1898) im Jahre 1862 aber getan, als er sich rigoros über die Verfassung hinwegsetzte und die Steuern, mit denen die umstrittene Heeresreform finanziert werden sollte, auch ohne die erforderliche Zustimmung des Parlamentes erhob. Einem autoritär herrschenden Adligen wie Bismarck, der sich im eigenen Lande kaum um die Einhaltung der Verfassung kümmerte, konnte der liberal gesinnte Graebe nur wenig Sympathie entgegenbringen. Was er verlangte, war die Wahrung aller verfassungsmäßig garantierten Rechte:

"Morgen ist hier Abgeordnetenwahl. Es werden sicherlich die alten Namen wieder aus der Urne hervorgehen. Die Fortschrittspartei scheint trotz der äußeren Lage sich getreu zu bleiben. Kein Geld ohne thatsächliches Entgegenkommen, welches nicht in Versprechungen [1] sondern in Concessionen, Ministerverantwortlichkeitsgesetz, Budgetrecht etc. etc. besteht, ist Parole. Es wird ein schwerer Kampf unter den jetzigen Verhältnissen. Ihr könnt Euch denken mit welchem Eifer hier politisirt wird und die Äußerungen, die man über Personen der leitenden Kreise hört, sind nicht immer schmeichelhaft. Unter meinen Freunden sind besonders die großen Industriellen eifrige Demokraten, wogegen meine medicinischen Bekannten zum Theil altliberal sind. In Folge dessen werden die politischen Gespräche oft sehr heftig. ..."¹¹⁾

Unter den Zielen der Liberalen hatte der Ruf nach einem mächtigen und geeinigten deutschen Nationalstaat aber fast noch mehr Vorrang als alle Versuche, der von Härte und politischer Willkür gezeichneten Innenpolitik Bismarcks entgegen zu wirken. Auch Graebe war ein Verfechter der Idee, daß die Schaffung einer nationalen deutschen Einheit so etwas wie eine Garantie sein könne für Frieden und Freiheit, eine Gewähr dafür, daß Deutschland dann eine unabhängige Stellung in internationalen Krisen einnehmen könne. Mit Bewunderung hatte er deshalb verfolgt, auf welchem Wege es der Nationalbewegung in Italien gelungen war, aus der politisch ebenfalls sehr zersplitterten und zum größten Teil von Österreich beherrschten italienischen Halbinsel einen einheitlichen Nationalstaat werden zu lassen. Daß die Einigung Italiens den gleichlautenden Bestrebungen des deutschen Liberalismus wieder neuen Auftrieb gab, ist aus Graebes Briefen ganz deutlich herauszuhören:

"Welch großer Unterschied zwischen der sonst in Vielem so ähnlichen politischen Lage. Wie viel schwerer wird es für Deutschland denselben Weg der Einigung zu betreten; aber es ist keine Schande, ich hoffe die allmähliche [sic!] Arrondirung knüpft das Band um so fester. ..."¹²⁾

Und:

"Wir leben doch in einer merkwürdigen Zeit, der moderne Geist bricht unaufhaltsam die alten Einrichtungen nieder. Das alte deutsche Reich, das Papstthum, diese beiden großen Schöpfungen des Mittelalters [17] sie fallen durch das erwachte Nationalitätsgefühl. Mit dem Abzug der Franzosen ist Italien seit der Zeit der Westgothen zum ersten Male frei von fremden Truppen, frei durch den festen & allgemeinen Willen frei zu sein. Wären wir Deutsche[n] nur ebenso klar in unseren Zielen! Leider ist der Gegensatz zwischen den Religionen noch eine zu große Stütze des Particularismus."¹³⁾

Während die nationalstaatliche Bewegung in Italien bereits ihr Ziel erreicht hatte, war das Ideal einer deutschen Einheit noch ein Zukunftstraum, der erst mit der Reichsgründung 1871 Wirklichkeit wurde. Zwar stellte die Gründung des Deutschen Zollvereins im Jahre 1833 einen ersten, wichtigen Schritt in Richtung auf die angestrebte Einheit dar, doch war damit vorerst nur eine gewisse Wirtschaftseinheit geschaffen worden, nicht jedoch eine politische: Seit 1815 gehörten die deutschen Länder unverändert zum "Deutschen Bund", einer mehr oder weniger losen Föderation von vier Städterepubliken und 35 souveränen Einzelstaaten. Zwei der innerhalb des "Deutschen Bundes" zusammengefaßten Mächte, Preußen und Österreich, bemühten sich im Vorfeld der Reichsgründung nun darum, eine Führungsposition zu erlangen. Fast zwangsläufig führte diese Situation zu Machtkämpfen, die schließlich nicht mehr mit friedlichen Mitteln zu lösen waren: 1866 kam es zum Preußisch-Österreichischen Krieg und damit zu einem Zusammenbruch des alten Deutschen Bundes. Den Geschehnissen dieses Krieges schenkte Graebe, wie aus seinen im Sommer 1866 geschriebenen Briefen hervorgeht, nun auffallend starke Beachtung. Dieses Interesse ist verständlich, denn der Preußisch-Österreichische Krieg tangierte die Geschicke seiner Vaterstadt Frankfurt und damit auch die der Graebeschen Familie ganz unmittelbar. Die Freie Reichsstadt hatte sich nämlich auf die Seite Österreichs gestellt und mußte daher mit einem Einmarsch der gegnerischen Preußen rechnen. Besorgt verfolgte der damals in Berlin lebende Graebe den Verlauf der Ereignisse und schrieb:

"Liebe Eltern, Wie rasch hat sich seit meinem letzten Briefe die politische Lage umgestaltet. Während hier nur noch vereinzelte Landwehrleute zu sehen sind, seid Ihr mitten in den Kriegslärm versetzt und leider sieht es aus [17] als ob in Eurer Nähe es zum Treffen kommen könnte. Unbegreiflich ist mir vorläufig das Verhalten der Österreicher und wie wenig ermuthigend muß es auf die in Eurer Nähe versammelten Truppen wirken. Frankfurt ist jedenfalls in einer schlimmen Lage und sicherlich die dortige Bevölkerung in sehr gedrückter Stimmung."¹⁴⁾

Am 16.7.1866 war das Schicksal Frankfurts dann endgültig besiegelt: die preußische Mainarmee hatte die Stadt besetzt (Abb. 64 u. 65). Obwohl selber gebürtiger Frankfurter, nahm Graebe, wie sich das für einen Anhänger der Fort-



Abb. 64: In Graebes Briefen aus dem Jahre 1866 finden sich auffallend viele Kommentare zu den Geschehnissen des Preußisch-Österreichischen Krieges, der in der Geschichte seiner Vaterstadt einen einschneidenden Wendepunkt markierte: Als Ergebnis dieses von den Preußen gewonnenen Krieges büßte die Reichsstadt Frankfurt am Main ihre frühere Eigenständigkeit nämlich ein und wurde als Provinzstadt in das preußische Staatsgebiet einverleibt. Die obige Zeichnung hält den Abend des 16.7.1866 fest, an dem die Preußen in das sich widerstandslos ergebende Frankfurt einmarschierten. Es ist dargestellt, wie General Vogel von Falckenstein (1797-1885), der die preußische Mainarmee befehligte, auf dem Frankfurter Roßmarkt den Vorbeimarsch seiner Truppen abnahm.
(Original: Stadtarchiv Frankfurt)



Abb. 65: Diese zeitgenössische Karrikatur zeigt, wie ungern die Freie Reichsstadt Frankfurt am Main – hier dargestellt durch einen auf ein preußisches Bajonett aufgespießten Reichsadler – ihre ehemalige Selbstständigkeit aufgab. Nur widerwillig fand man sich in Frankfurt damit ab, nunmehr zu Preußen zu gehören. Obwohl selber gebürtiger Frankfurter, konnte sich Graebe der in Frankfurt herrschenden Opposition gegen die Sieger nicht ganz anschließen: er sah in der preußischen Okkupation einen Schritt in Richtung auf das von ihm und der von ihm favorisierten Fortschrittspartei herbeigesehnte Ziel, der deutschen Kleinstaaterie ein Ende zu bereiten und Deutschland politisch zu einigen.

(Original: Stadtarchiv Frankfurt)

schrittspartei und damit einem Gegner der Kleinstaataerei gehörte, für Preußen Partei und kritisierte die Politik seiner Geburtsstadt. Völlig unbegreiflich war es ihm daher, als er hörte, daß die zwei Frankfurter Senatoren Müller und Bernus zusammen mit dem von Kaiser Franz Joseph I. (1830-1916) entsandten sächsischen Staatsmann Friedrich von Beust (1809-1886) nach Paris gefahren sein sollten, um Napoleon III. (1808-1873) zur Intervention zugunsten Österreichs zu bewegen:

"Daß durch Österreich kein Glück für Deutschland geschaffen wird, daß durch Verhandlungen eines Beust mit Napoleon unsere Nation auf das Schmachvollste erniedrigt wird, sind Ansichten, die sich immer mehr Bahn brechen werden. Sind Müller & Bernus wirklich nach Paris? Ich hoffe nicht, daß zwei Frankfurter Senatoren mit Beust gemeinschaftliche Sache machen werden. Die Erbitterung auf Frankfurt, die hier herrscht, die gegen die freie Stadt stärker ist, wie gegen die übrigen süddeutschen Staaten, würde dadurch neue Nahrung erhalten. Hoffentlich höre ich bald etwas von Euch, wie Ihr denkt & wie es bei Euch steht. Daß ein Einzug der Preußen für die Einwohner von Frankfurt persönliche Leiden nicht nach sich ziehen wird, ist durch das musterhafte Betragen der preußischen Truppen sicher zu erwarten, wenn nicht die Reichsarmee sich dicht an den Thoren & in den Straßen zur Wehr setzt. Eine starke Contribution wird aber die Stadt ihrer Parteinahme wegen zahlen müssen."¹⁵⁾

Daß Frankfurt selbst nach dem preußischen Sieg noch darauf hinzuwirken versuchte, seine Eigenständigkeit zu bewahren, stieß bei Graebe auf nachhaltige Mißbilligung. Obwohl auch er dem Hegemonialstreben Bismarcks eher Argwohn und Skepsis entgegenbrachte, war er davon überzeugt, daß eine Vormachtstellung Preußens nicht nur im Interesse der noch zu schaffenden deutschen Einheit, sondern auch im Interesse eines allgemeinen wirtschaftlichen Aufschwungs wünschenswert sei:

"Aber trotz Bismar[c]k ist meine Überzeugung^[1] ein Sieg Preußens ist für Deutschland nöthig, siegt Österreich^[2] so öffnen sich dem Rückschritt alle Thore."¹⁶⁾

Entscheidend für den Ausgang des Preußisch-Österreichischen Krieges war bekanntlich der Sieg Preußens bei Königgrätz in Böhmen, der den Krieg schon im August 1866 beendete. Dem Waffenstillstand folgte recht bald der Frieden von Prag, in dem festgeschrieben wurde, daß ehemals eigenständige Kleinstaaten wie z.B. Hannover, Kurhessen, Nassau, Schleswig-Holstein und die Reichsstadt Frankfurt nunmehr dem Preußischen Königreich einverleibt wurden. Welche Wogen die anti-preußische Stimmung unter den traditionsbewußten und stolzen Frankfurtern, die sich durch die ihnen auferlegten hohen Kontributionszahlungen gedemütigt fühlten, zunächst schlug, vermag recht illustrativ die folgende Episode zu schildern, die Graebe in seinen Briefen festgehalten hat:

"Bei Tische erzählte mir ein Frankfurter Kaufmann, daß die Damen in Frankfurt durch Toilette, durch vieles Roth und Weiß ihre Antipathie gegen Preußen kund gaben. Mir kommt es sehr kleinlich vor; wenn die Italienerinnen früher in Venedig dies thaten ist es begreiflich, es war der Schmerz eines durch Fremde unterdrückten Volkes; hier ist es nur partikularistische Opposition gegen das nationale Einigungswerk, es sei denn, daß die Frankfurter eine besondere Nation bilden mögen."¹⁷⁾

Preußens Macht war durch den Sieg von 1866 gewaltig gestiegen, schon allein durch die Annexionen, die das preußische Staatsgebiet zu einem geschlossenen, fast ganz Norddeutschland umfassenden, von Aachen bis Königsberg reichenden Länderblock hatten anwachsen lassen. Mit dem Prager Frieden war die Frage, ob nun Österreich oder Preußen Deutschland leiten sollte, eindeutig zugunsten Preußens entschieden, was Graebe, so sehr er die Neuordnung und Einigung Deutschlands herbeisehnte, angesichts des preußischen Vormachtstrebens auch wiederum mit Sorge erfüllte:

"Mir kommt in der jetzigen Zeit oft der Gedanke [1] ob der Traum eines deutschen Reichs über kurz oder lang verhallen wird, ob nicht Preußen an Stelle Deutschland[s] treten wird, langsam aber unaufhaltsam."¹⁸⁾

Diese Ahnung sollte sich bewahrheiten: Bismarck schuf 1867 den "Norddeutschen Bund", d.h. formal gesehen einen Bundesstaat, in dem Preußen und alle deutschen Kleinstaaten nördlich des Mains zusammengefaßt waren. In Wirklichkeit war Preußen in diesem Bund nach Staatsgebiet und Bevölkerungszahl aber so dominierend, daß der Bund schon rein äußerlich wie ein erweitertes Preußen aussah und damit auch ganz den Bismarckschen Vorstellungen von einem geeinigten Deutschland entsprach: Das preußische Übergewicht trat schon dadurch zutage, daß der preußische König nicht nur Bundespräsident war, sondern auch den Bundeskanzler ernennen durfte. Im Bundesrat, in dem die Einzelstaaten vertreten waren, verfügte Preußen über 17 von insgesamt 43 Stimmen, während Sachsen, der nach Preußen wichtigste Staat, nur 4 hatte! Neben diesen Organen gab es, als Zugeständnis Bismarcks an die Liberalen, noch den Reichstag, in dem 297 nach allgemeinem und direktem Wahlrecht gewählte Abgeordnete saßen. Ihre Machtbefugnisse waren allerdings beschränkt. Graebe kommentierte Bismarcks Versuch, auf diese Weise wenigstens in Norddeutschland so etwas wie eine nationale Einigung herbeizuführen, mit folgenden Worten:

"Der Entwurf des norddeutschen Bundes enthält, wie nicht zu leugnen, viel Gutes, es liegt in ihm der Keim zu einer befriedigenden Lösung der deutschen Verhältnisse; aber es fehlt noch viel. Die Rechte des Reichstags sind noch zu nebelhaft, der Einfluß der kleinen Staaten noch zu groß. Hoffentlich gelingt es dem Parlament, trotz seiner Zusammensetzung dem Einheitswerk einen freierlichen Charakter aufzudrücken, die Regierung mehr nach der Seite des Volkes zu drängen."¹⁹⁾

Auch das nachfolgende Zitat zeigt, daß Graebe den Norddeutschen Bund als wichtige Zwischenstation auf dem Weg zur deutschen Einheit empfand. Aus diesem Grund leuchtete ihm trotz aller Aversionen, die er kriegerischen Auseinandersetzungen grundsätzlich entgegenbrachte, durchaus ein, daß dieser Zweckbund auch nach außen eine gewisse Geschlossenheit und militärische Stärke demonstrieren müsse und stimmte deshalb der Aufstellung eines Bundesheeres zu:

"Daß die Aushebung in Frankfurt viele unangenehm trifft, [1] kann ich mir denken, ungerecht kann ich es nicht finden. Die Armeen sind leider ein nothwendiges Uebel und so lange sie es sind, ist es gerecht, daß jeder Staatsbürger seinen Theil daran trägt. Niemand wird bestreiten, daß wir Frankreich gegenüber ein großes Heer haben müssen und daß wir nur dann ruhigeren Zeiten entgegen sehen können, wenn wir Achtung gebietend dastehen und dazu ist sicherlich nöthig, daß der Norddeutschebund [sic!] durchweg militärisch so organisiert wird, wie es die alten Provinzen Preußens sind. Daß das allgemeine Dienen der Entwicklung der Industrie [2] dem Gedeihen des Handels nicht so zuwider ist, wie es oft geschildert wird, dafür birgt [sic!] die commercielle und industrielle Stellung, die Preußen einnimmt. Müßte nicht sonst Süddeutschland, müßte nicht Österreich uns weit überflügelt haben?"²⁰⁾

Bismarck versuchte seit 1866 ganz deutlich, auch die Liberalen für seine Politik zu gewinnen und deren nationale Ideen seinen eigenen Zielen nutzbar zu machen: In der Tat ließ sich ein Teil der Liberalen durch Bismarcks Erfolge entwaffnen. Über den innerparteilichen Auseinandersetzungen, die er damit heraufbeschwor, spalteten sich die Liberalen schließlich: Die 1861 gegründete "Fortschrittspartei" zerfiel in eine kleine linksliberale Restgruppe, die den Parteinamen weiterführte und als einzige der bürgerlichen Parteien in Opposition zum System Bismarck blieb, und in eine weit größere rechtsliberale Gruppe, die sich "Nationalliberale Partei" nannte und Bismarcks Politik unterstützte. Letztere wurde in erster Linie zur politischen Repräsentanz des protestantischen Bildungs- und industriellen Großbürgertums: In diesen Kreisen wählte "man" nationalliberal. Graebe, der in Berlin übrigens auch Gelegenheit hatte, einige bedeutende Politiker der Nationalliberalen persönlich kennenzulernen, so z.B. einen der Mitbegründer, den Juristen Eduard Lasker (1822-1884)²¹⁾, nahm den Anschluß der Liberalen an Bismarck zunächst mit Bedauern zur Kenntnis, da dieser Wandel mit einer Preisgabe liberaler Freiheitsforderungen verbunden war:

"Gerne wäre ich heut bei der Eröffnung des Reichstags zugegen gewesen, doch ich ging nicht hin aus dem einfachen Grund, weil ich keine Karte hatte. Die Wahlen, die, wie zu erwarten war, hier in Berlin so brillant ausfielen, sind leider im allgemeinen sehr traurig. Die liberale Partei hat in Folge der geschickten Art, mit der die Regierung ihre Erfolge benutzte, eine große Niederlage erlitten. Mich hat das Ergebnis der Wahl sehr betrübt; es ist sehr zu beklagen, daß Männer wie Forckenbeck nicht gewählt worden sind, während Leute ohne politische Bedeutung in Mengen in den Reichsrath kommen. Hoffentlich verleiht eine Nachwahl dem letzten Präsidenten des Abgeordnetenhauses doch

noch einen Sitz im Parlament; was sehr wünschenswerth wäre, da er die einzige Persönlichkeit der liberalen Partei ist, die Aussicht hat, zum Präsidenten gewählt zu werden. Sonst wird wohl irgendein Mitglied der Conservativen ... der Ehre des Vorsitzes theilhaftig werden."²²⁾

Aus Graebes Briefen geht leider nicht mit letzter Sicherheit hervor, ob er sich nach der Spaltung der Fortschrittspartei mehr dem linken oder dem rechten Flügel zurechnete. Das obige Zitat, in dem Graebe seine Sympathie für den liberalen Politiker Max von Forckenbeck (1821-1892) ausdrückte, welcher seinerseits zwar 1861 einer der Mitbegründer der Fortschrittspartei gewesen war, doch seit 1866 eine führende Rolle bei den Nationalliberalen spielte, scheint darauf hinzuweisen, daß Graebe doch eher Gefallen an der Politik des rechten Flügels fand. Fest steht jedenfalls, daß auch er trotz aller anfänglichen Vorbehalte gegenüber dem konservativen, autoritär herrschenden Bismarck mit der Zeit auch anerkennende Worte für den preußischen Ministerpräsidenten zu finden wußte, namentlich für dessen souveränes Verhandlungsgeschick: Das entscheidende Problem für den Norddeutschen Bund war und blieb das Verhältnis zu Frankreich, das im Sommer 1867 wieder besonderen Spannungen ausgesetzt war. Die Reibereien hatten sich dieses Mal an der "Luxemburger Frage" entzündet: Der französische Kaiser verlangte das kleine Großherzogtum als Interessengebiet für sich und hatte auch schon mit dem luxemburgischen Landesherren, dem niederländischen König, über einen möglichen Verkauf des begehrten Gebietes zu verhandeln begonnen. Der allerdings wollte Napoleons Ansinnen nicht zustimmen, ohne zuvor die Meinung der Preußen gehört zu haben, die immerhin noch eine Garnison in der luxemburgischen Hauptstadt stationiert hatten. Obwohl Bismarck dem französischen Kaiser, dem er wegen seiner Neutralität im Preußisch-Österreichischen Krieg zu gewissem Dank verpflichtet war, zunächst bedeutet hatte, daß er nichts gegen diesen Handel einzuwenden habe, sah er sich unter dem Druck der deutschen Öffentlichkeit schließlich aber gezwungen, seine Haltung zu ändern: Die Vorstellung, daß ein als deutsch betrachtetes Gebiet ausgerechnet an Frankreich abgetreten würde, erregte die öffentliche Meinung in Deutschland so sehr, daß man in weiten Kreisen sogar eine kriegerische Auseinandersetzung mit Frankreich als unvermeidlich ansah. Bismarck gelang es zwar, diese Stimmungen rigoros abzuriegeln, mußte aber dennoch seine anfängliche, dem französischen Kaiser gegebene Zusage zurücknehmen. Der Konflikt um Luxemburg wurde entschärft, indem die europäischen Großmächte auf einer Konferenz in London eine Kollektivgarantie für die Unabhängigkeit und Neutralität des Großherzogtums abgaben. Obwohl dieser Beschluß für die Preußen zugleich bedeutete, daß sie ihre Garnison aus Luxemburg abziehen mußten, war das Verhältnis zwischen Berlin und Paris nach diesem Zwischenfall mehr denn je von Miß-

trauen geprägt. Durch Bismarcks diplomatischen Erfolg war Luxemburg also eine neutrale Macht geworden und ein Krieg mit Frankreich damit - vorerst - vermieden, was Graebe sehr billigte. Doch zeigt auch sein Kommentar zu diesen Ereignissen, welch ungewöhnliche Beachtung die "Luxemburger Frage" damals in der deutschen Öffentlichkeit gefunden haben mußte:

"Ich halte das Resultat der Londoner Conferenz für ein großes Glück und kann in dem Aufgeben Luxemburgs unter den bekannten Bedingungen kein Zeichen der Schwäche Bismar[c]ks sehen. Der Frieden war dies Opfer werth und ich sehe dafür nur einen Beweis, daß Preußen den Krieg nicht wollte, daß es fühlt wie in Friedenszeiten sich jetzt Deutschland besser entwickeln kann wie in einem Streit, der nicht werth ist, daß man sich dafür begeistert. Die Pariser Ausstellung lehrt schlagend, daß wir den Frieden bedürfen, daß der nationale Wohlstand sich heben muß, damit wir nicht bloß militärisch groß dastehen, sondern auch Mittel haben um den Staat in anderen Gelegenheiten, wie in obiger, würdig zu vertreten. Die preußische Ausstellung soll leider, weil Staat & Privaten [sic!] zu wenig Geld auf geschmackvolles Arrangement verwandt, weit hinter den anderen Staaten in Bezug auf Eleganz der Anordnung [1] auf Schönheit der Decorationen zurückstehen. Ich blicke auch in dieser Beziehung ruhig in die Zukunft, denn ein Vorwärtsschreiten unserer Industrie in Bezug auf die Güte der Producte hat sich auch dieses Mal wieder gezeigt; und erst kommt das Nothwendige [1] dann der Luxus."²³⁾

Das gespannte Verhältnis zu Frankreich entlud sich aber schon bald, und damit wären wir bei einem Zeitereignis, das neben dem Preußisch-Österreichischen Krieg den nachhaltigsten Niederschlag in Graebes Briefen gefunden hat: dem Deutsch-Französischen Krieg von 1870/71. Dieser Krieg war schon in seinen Anfängen von einer leidenschaftlich erregten Nationalbewegung begleitet. Es fällt auf, daß Graebe, der selber nicht an die Front gerufen wurde, keineswegs in die Überall in Deutschland laut werdenden nationalen Begeisterungstürme einstimmt, obwohl auch er, wie schon manche der obigen Zitate anklingen ließen, bestimmt kein Freund der Franzosen war²⁴⁾. Als Sohn eines Konsuls der Vereinigten Staaten und ehemaliger Inhaber der amerikanischen Staatsangehörigkeit - Graebe hatte sich erst bei seiner Bestallung als Ordinarius in Königsberg naturalisieren lassen - beurteilte er die politischen Ereignisse des Jahres 1870 weniger von einem extrem nationalistischen als vielmehr von einem eher humanitären Standpunkt:

"Gestern abend traf hier die entscheidende Nachricht ein; wir haben die traurige Gewißheit unvorbereitet in einen Krieg hineinzutreiben. Leider ist die Möglichkeit nicht fern, daß in Eurer Nähe das Drama sich abwickeln wird. Es ist schändlich, daß in unserem Jahrhundert aus reiner Lust sich zu raufen, ein großes Volk in den Krieg drängt, gleichgültig wie das Land & der Einzelne darunter leidet. In 14 Tagen machen wir Schluß, was ich dann machen werde, wird nicht von mir abhängen; ich werde abwarten, ob ich zu Euch kommen kann. Hoffentlich können wir bis dahin freudiger in die Zukunft schauen. ... Hier wird wohl noch heute oder morgen ein reges Treiben eintreten & die Mobilmachung beginnen. Die meisten meiner jüngeren Bekannten müssen mit, besonders die Aerzte. Meine Vorlesung wird sich wohl lichten, ich kann es wenigstens den

Studenten nicht verdenken, wenn sie früher nach Hause eilen. Ich werde inzwischen weiter arbeiten, wenn auch mit weniger Ruhe, da ich nicht wissen kann, wie Ihr, die es am Ersten trifft, unter einem Krieg leiden werdet. Dich wird die amerikanische Fahne hoffentlich wieder vor Unannehmlichkeiten schützen & dieselbe auch den Geschwistern zu Gute kommen."²⁵⁾

Seine Hauptsorge galt auch hier wieder zuerst der Familie: Graebe befürchtete, daß die Franzosen, die den Preußen am 19.7.1870 den Krieg erklärt hatten, den Rhein überschreiten könnten, was dann natürlich sehr leicht bedeutet hätte, daß auch Frankfurts Bevölkerung von den Kriegsgeschehnissen betroffen worden wäre. Diese Sorge war allerdings unbegründet, denn die Franzosen waren auf diesen Krieg nicht vorbereitet und mußten daher praktisch vom ersten Tag an dem Gegner die Initiative überlassen:

"Glücklicherweise war die erste Furcht, die Franzosen würden eher die Grenze überschreiten, als es möglich sei, von deutscher Seite ihnen Truppen gegenüber zu stellen, unbegründet & haben wir Grund zu hoffen, daß das rechte Rheinufer verschont bleibe. Hier hören wir sehr wenig, da seit zwei Tagen die berliner Post ausgeblieben ist. Sonst sieht es sehr militärisch aus, da seit gestern die Abmarsche des I Armeecorps begonnen hat. ... Im Allgemeinen ist man hier ruhig, man bedauert, daß es soweit gekommen ist, billigt aber das Benehmen des Königs vollkommen & sieht mit Ruhe dem Kampf entgegen. Die jungen Leute melden sich in Masse als Freiwillige. Hoffentlich ist der Krieg kein langer & führt für uns zu einem ehrenvollen Frieden."²⁶⁾

Durch Appellation an das gemeinsame Nationalgefühl hatte es Bismarck ohne Mühe erreicht, auch die süddeutschen Staaten zur Entsendung von Truppenverbänden zu bewegen, die den Preußen im Kampf gegen die Franzosen Hilfestellung leisten sollten. Auf diese Weise konnte er dem Gegner mit einem gut organisierten, zahlenmäßig überlegenen Heer gegenüberzutreten. Nach einem Monat harter Kämpfe im Elsaß und in Lothringen brach die kaiserliche Armee zusammen: Am 2.9.1870 kapitulierte der vor Sedan eingeschlossene Napoleon und zwei Tage später wurde das Zweite Kaiserreich durch eine friedliche Revolution für beendet erklärt. Eine republikanische Regierung der "nationalen Verteidigung" wurde gebildet, die anfangs darauf hoffte, mit den Preußen einen für beide Seiten akzeptablen Frieden schließen zu können. Doch Bismarck stellte so weitgehende territoriale Forderungen, daß sich die neue französische Regierung dazu gezwungen sah, den Kampf wiederaufzunehmen. Der republikanische Kriegsminister Léon Gambetta (1838-1882) organisierte in aller Eile Massenaushebungen. In der Tat konnte die neugebildete französische Armee den Deutschen die Initiative zeitweilig noch einmal so weit entreißen, daß sich der Krieg auch nach dem Zusammenbruch des Zweiten Kaiserreiches für weitere fünf Monate hinzog, was Gambetta auf deutscher Seite keine großen Sympathien einbrachte. Auch Graebe nahm Gambetta gegenüber eine reservierte Haltung ein, zumal dieser später, als französischer Ministerpräsident und Außenminister, stets darauf bedacht war, durch politi-

sche Kooperation mit England Frankreichs Position gegenüber Deutschland zu stärken. Folglich kommentierte Graebe im Jahre 1882 die Meldung vom Tode Gambettas mit Worten, die deutlich machen, daß er sich auch in Genf - oder vielleicht gerade dort - immer als Deutscher fühlte und die politischen Ereignisse stets von einem deutschen Gesichtspunkt aus beurteilte:

"Hier war Neujahr der Tod Gambetta[s] das große Ereigniß. Ich glaube von unserem deutschen Standpunkt aus braucht man ihm keine Thräne nachzuweinen."²⁷⁾

Wie viele Deutsche hoffte auch Graebe, daß der Krieg mit Frankreich noch 1870 beendet werden könne und schrieb seinem alten, in Frankfurt lebenden Vater zu Weihnachten 1870:

"Für die drei Jügens [d.h. seine Neffen, die Söhne seiner Schwester Elise] habe ich drei Schachteln mit Soldaten bestimmt; sie werden zwar sicherlich schon viele bekommen, aber darin geht es ihnen wie den Fürsten, daß sie nie zu viel erhalten können. ... Aber wie viele Familien werden dieses Jahr zu keiner Freude kommen, wie viele arme Frauen müssen ohne ihre Männer ihn [d.h. den Weihnachtsabend] verleben. Das beste Weihnachtsgeschenk wäre Frieden oder wenigstens Übergabe von Paris. Hier in Königsberg sieht man zwar täglich die französischen Officiere [u] aber das gehört schon so zum täglichen Leben, daß es gar nicht auffällt. Sonst merken & hören wir natürlich vom Krieg lange nicht so viel wie Ihr, da eigentliche Verwundete sich hier nicht mehr einstellen, sondern nur vereinzelt Reconvalescenten bis hierher kommen."²⁸⁾

Ein Waffenstillstand ergab sich schließlich im Januar 1871, als das seit September 1870 von deutschen Truppen belagerte Paris kapitulierte; im Mai 1871 wurde dann im Frieden von Frankfurt vertraglich festgeschrieben, daß Frankreich das Elsaß, das deutschsprechende Lothringen und Metz abzutreten und zudem noch eine Kriegskontribution in Höhe von 5 Milliarden Goldfranken zu zahlen habe. Bezogen auf die deutsche Politik war das wichtigste Ergebnis dieses Krieges, daß Bismarck die Gunst der Stunde genutzt hatte, um die Schaffung einer deutschen Einheit voranzutreiben und schließlich zu vollenden: Schon im Herbst 1870 hatte er geheime Verhandlungen mit den Ministern der süddeutschen Staaten begonnen, um diese dazu zu bewegen, dem Norddeutschen Bund beizutreten. Obwohl die deutschen Siege in Frankreich so etwas wie ein gemeinsames Nationalgefühl geweckt hatten, bedurfte es einiger Diplomatie, um vor allem die Bayern für die Gründung eines geeinigten Deutschen Reiches zu gewinnen. Zwar konnte Bismarck sein Ziel erreichen, doch mußte er dem bayerischen Partikularismus in etlichen Punkten entgegenkommen und sich zu großen Zugeständnissen bereit finden. Die Nationalliberalen und Fortschrittler, ja selbst viele Bismarck-treue Konservative kritisierten zunächst sehr heftig, daß man den Bayern so viele Sonderrechte eingeräumt hatte, doch ansonsten fand Bismarcks von oben

geschaffenes Einigungswerk, das nunmehr Nord- und Süddeutschland einbezog, in weiten Kreisen Zustimmung. Diese ambivalente Haltung läßt sich auch an Graebes Reaktionen nachweisen:

"Wir werden also einen deutschen Kaiser bekommen; ich finde das zweckmäßig, es gibt dem Bund nach Außen & auch Innen mehr Ansehen & ist vor Allem des Heeres wegen von Wichtigkeit. Leider verkümmert nur der bayrische Vertrag zu sehr die Freude an dem ganzen Werk. Doch habe ich die Hoffnung, daß die naturgemäße Entwicklung schließlich die Regierungen weiterrückt als es ursprünglich ihre Absicht war."²⁹⁾

Am 18.1.1871, noch bevor die süddeutschen Staaten ihren Beitritt zum Norddeutschen Bund, der nun den Namen "Deutsches Reich" erhielt, vertraglich besiegelt hatten, wurde König Wilhelm I. von Preußen (1797-1888) im Spiegelsaal des Schlosses zu Versailles zum Deutschen Kaiser proklamiert, ein Ereignis, das ob seines äußerst glanzvollen Ablaufes von einem großen Teil der deutschen Bevölkerung als eigentlicher Reichsgründungsakt empfunden wurde. Mit der Gründung des Deutschen Reiches können nun auch wir dieses Kapitel ausklingen lassen, denn die politischen, sozialen und kulturellen Verhältnisse während der "wilhelminischen" Ära spiegeln sich in Graebes Briefen naturgemäß nicht wider: Er lebte seit 1877 in der Schweiz und war mit den dortigen Gegebenheiten konfrontiert.

14. Graebes Verhältnis zu Kirche, Religion und Philosophie

Zu Beginn des vorigen Kapitels wurde erwähnt, daß Graebe zu den Anhängern der liberalen Fortschrittspartei zählte, die ihre Wähler vorzugsweise aus dem protestantischen Bildungsbürgertum rekrutierte. Dieser Schicht war nun zweifellos auch Graebes Elternhaus zuzurechnen: Besonders mütterlicherseits entstammte Graebe, der evangelisch getauft worden war, einer bewußt dem Protestantismus verhafteten Familie des industriellen Großbürgertums, die es stets als gute, auch von Emmeline Boeddinghaus gepflegte Tradition angesehen hatte, sich für die Belange der "Armen, Witwen und Waisen" einzusetzen¹⁾. Engagement an sozialen Problemen dokumentieren auch die Briefe des Chemikers Carl Graebe. So äußerte er seine Betroffenheit über die Nachricht, daß Mißernten und langanhaltende Regenfälle in Ostpreußen zu einer schweren Hungersnot geführt hatten, einmal mit folgenden Worten:

"Das neue Jahr fängt traurig an, die Noth in Ostpreußen ist schrecklich. Es ist eine Schmach für die Regierung nicht bei Zeiten Vorkehrungen getroffen zu haben. Ist denn der Staatsschatz nur allein für den Krieg, hätte er nicht besser dazu gedient rasch und energisch die Noth zu mildern? Man sagt der Minister des Innern würde in Folge dieses Zustandes zurücktreten; es wäre freilich gut, wenn er wegen seiner Nachlässigkeit die Stelle verlöre; aber was hilft dieses den armen Menschen! Die Ungleichheit des menschlichen Looses ist doch schrecklich, während an einem Ort Champagner fließt, fehlt dort das Brod und das Holz. Ich habe hieran oft denken müssen, als ich am Neujahrstage bei Kunheims an einem sehr feinen Diner theilnahm. Glücklicherweise regt sich die Privatmildthätigkeit in erfreulicher Weise und ich bin nicht zurückgeblieben & habe meinen Beitrag gegeben."²⁾

Er zögerte also nicht, der preußischen Regierung heftige Vorwürfe zu machen, daß die zuständigen Stellen viel zu spät Hilfsmaßnahmen in die Wege geleitet hatten und sich auch sonst nicht darum kümmerten, wenigstens eine gewisse Zahl krisensicherer Arbeitsplätze im ländlich strukturierten Ostpreußen zu schaffen, die von derartigen Naturkatastrophen unabhängig gewesen wären. Harte Kritik an unsocialer, nur dem Adel und den besitzenden Bevölkerungsschichten zugute kommender Politik wurde in Graebes Briefen auch an anderer Stelle laut: Während einer noch als Student unternommenen Deutschlandreise hielt er beim Anblick der Kunstschatze, die die sächsischen Kurfürsten und Könige im Verlaufe der Jahrhunderte zusammengesammelt hatten, beispielsweise Gedanken fest, die beweisen, daß er touristische Sehenswürdigkeiten zumindest als junger Mann immer auch unter sozialkritischem Aspekt betrachtete:

"Es war mir sehr interessant diese berühmten Kostbarkeiten, welche die verschwenderischen Kurfürsten angehäuft hatten, zu sehen. Freuen konnte ich mich aber nicht darüber, sondern ich mußte immer an das arme Volk denken, dem die Summen zu diesen theuren Spielereien erpreßt wurden."³⁾

Wenn er stattdessen forderte, auch den unterprivilegierten Schichten verfassungsmäßig verbriefte Rechte zuzugestehen und diese dann auch zu wahren, so entsprach das ganz den liberalen Positionen, die die Fortschrittspartei allgemein vertrat.

Einige Bemerkungen in Graebes Briefen scheinen darauf hinzuweisen, daß seine in der Gegend von Wuppertal und Elberfeld lebende Boeddinghaussche Verwandtschaft einem sehr strengen, pietistisch angehauchten Protestantismus anhing. So äußerte er sich einmal recht abschätzig über die eher äußerliche, aufgesetzte "Frömmerei", die seine Tante, die Schwester seiner Mutter, an den Tag zu legen pflegte und schrieb:

"Tante, August & Frau sind am Mittwoch abgereist und haben mir an Euch Alle viele Grüße aufgetragen; sie waren lange hier, vierzehn Tage länger, als sie es [be]absichtigten. Ein Beweis, daß sie froh waren, sich hier frei und ungebunden durch Schranken, die ihnen dort die Frömmerei auflegt, bewegen zu können."⁴⁾

Anders als ihre Schwestern schien sich Emmeline Graebe, geb. Boeddinghaus, aber von der pietistischen Tradition ihres Elberfelder Elternhauses gelöst zu haben. Zumindest gibt es in den Briefen, die Carl Graebe an seine in Frankfurt lebenden Eltern richtete, keine Anzeichen dafür, daß diese der orthodox-pietistischen Erweckungsbewegung nahe gestanden hätten. Fasziniert schien die Familie dagegen von der Reformtheologie des amerikanischen Theologen Theodore Parker (1810- 1860) gewesen zu sein: Jedenfalls wird der Name dieses für sein soziales Engagement bekannten Unitariers - Parker war in den USA besonders als Kämpfer gegen die Sklaverei hervorgetreten - in Graebes Briefen mehrere Male genannt⁵⁾. Die Berichte, die der angehende Wissenschaftler nach Hause schrieb, legen im Übrigen ganz allgemein Zeugnis darüber ab, daß Graebe religiösen Fragen interessiert und aufgeschlossen gegenüberstand⁶⁾. Auch sein Schüler und späterer Biograph Herman Decker hielt es für besonders erwähnenswert, daß Graebe ein gläubiger Mann gewesen sei. So heißt es in Deckers Nachruf auf seinen ehemaligen Genfer Lehrer:

"In der Zeit des schrankenlosen Materialismus aufgewachsen, dessen Bekenntnis für einen Naturforscher damals als selbstverständlich galt, war Graebe wie Pasteur, Darwin und Newton ein gläubiger Mensch, und aus seinem Munde hörte ich zuerst von einem Wissenschaftler das Wort "Gott" in tiefem Ernst gesprochen. Hingegen hatte er für die kirchliche Seite der Religion wenig übrig."⁷⁾

Die Behauptung, daß Graebe der Institution der Kirche nicht viel Positives abgewinnen konnte, läßt sich zumindest anhand seiner Jugendbriefe verifizieren. Verwunderlich bzw. ungewöhnlich ist Graebes antiklerikale Haltung übrigens nicht: ein anderer Standpunkt wäre mit seinen liberalen Vorstellungen gar nicht zu vereinbaren gewesen. Liberalismus und Klerikalismus, genauer gesagt: Katholizismus, das waren zwei Positionen, die einander im 19. Jahrhundert diametral gegenüberstanden. Graebe lehnte den Katholizismus gar nicht mal so sehr als Religion ab, sondern eher als gesellschaftliches und politisches Phänomen, als Weltanschauung. Zwar lassen sich in seinen Briefen auch Äußerungen finden, die dafür sprechen, als habe sich der Protestant Graebe schwer damit getan, die katholische Frömmigkeit und die irrationalen Elemente der katholischen Religion zu verstehen. So schrieb er einmal über ein Werk des Malers Friedrich Overbeck (1789-1869), eines Künstlers, der zu der religiös-motivierten Brüderschaft der "Nazarener" gehörte:

"Von Overbeck sind eine Reihe von Cartons, die Arbeit der letzten Jahre dieses noch rastlos thätigen [u] fast 80jährigen Mannes, ausgestellt. Ich habe mich an denselben, was mir sonst selten an Overbeck's Werken gelingt, sehr erfreut. Trotz dem kirchlich katholischen Standpunkt, den derselbe bei der Darstellung der sieben Sacramente einnimmt, weht doch über der ganzen Composition ein Zug von Liebe & Milde, welcher die exclusive Anschauungsweise in den Hintergrund drängt."⁸⁾

Hervortretender und wichtiger war aber seine Aversion gegen den politischen Katholizismus, gegen die reaktionäre Ideologie, die die katholische Kirche vertrat: Als Liberaler, dem der Nationalstaatsgedanke ein ganz wichtiges Prinzip war, konnte Graebe nicht verstehen, daß sich die frommen Katholiken ihre grundlegenden politischen Prinzipien von einer kirchlichen oder gar übernationalen Autorität, dem Papst, vorschreiben ließen. Die Institution des Papsttums, die hierarchische Struktur der katholischen Kirche, all das schien Graebe mittelalterlich, schien ihm die fast untergegangene ständische Welt zu zementieren und den modernen Forderungen einer parlamentarischen Repräsentativverfassung, dem demokratischen Gleichheitsgedanken entgegengerichtet zu sein⁹⁾. Die Gegnerschaft zwischen Liberalismus und Katholizismus wurde durch die ungeschickte Politik von Papst Pius IX. (1792-1878) sogar noch verschärft: In seiner Enzyklika "Quanta cura" hatte Pius IX. nämlich einen "Syllabus errorum", ein Verzeichnis von achtzig "Irrlehren der Zeit" vorgelegt, in dem er beinahe alle liberalen Prinzipien verdammt und auch heftig gegen Sozialismus und Wissenschaft zu Felde zog; um diese als "schädlich" empfundenen Strömungen wirksamer bekämpfen zu können, hatte er, sehr zum Ärger aller europäischen Liberalen, mehr kirchliche Kontrolle von Erziehung und Forschung gefordert. Als er dann auch noch das Erste Vatikanische Konzil berief, um das Dogma der päpstlichen Unfehlbarkeit zu verkünden, erweckte er nicht nur das Mißtrauen der Liberalen; auch einige konservative Regierungen befürchteten, ein unfehlbarer Papst könne wieder mittelalterliche Ansprüche auf den Vorrang der Kirche über den Staat erheben. Diesem auf politischen Machtgewinn ausgerichteten Kurs der katholischen Kirche stellten die Liberalen die Forderung nach einer strikten Trennung von Staat und Kirche entgegen. Insbesondere bestanden sie darauf, die kirchliche Schulaufsicht aufzuheben. In diesem Sinne äußerte sich auch Graebe:

"Ich gehöre zu denen, die der Ansicht sind, daß man das ganze Gebahren der Geistlichkeit nicht ignorieren darf, daß man dahin streben muß, ihnen den Einfluß auf die Schule zu nehmen. Nachher mögen sie Erklärungen abgeben soviel sie wollen."¹⁰⁾

Diese Forderung wurde in Deutschland schon im März 1872, d.h. also kurz nach der Reichsgründung, in die Tat umgesetzt, und zwar von Bismarck, der sich aus Furcht vor den Aktivitäten der neugegründeten Zentrumspartei im Kampf gegen die katholische Kirche mit den Liberalen zusammengetan hatte: Zwischen 1871 und 1887 versuchte Bismarck die katholische Kirche im sogenannten "Kulturkampf" durch eine Reihe sehr drastischer Maßnahmen und Gesetze zu beugen und sie zur Anpassung an das nationalstaatliche Denken zu zwingen. Wie Graebe die aggressive Kirchenpolitik Bismarcks bewertete und empfand, ist seinen Briefen

leider nicht zu entnehmen. Streng genommen hätte ein wahrhaft liberal gesinnter Bürger nur jene Maßnahmen Bismarcks gutheißen und akzeptieren dürfen, mit denen die Schulen der vollen Staatsaufsicht unterstellt, die obligatorische Zivilehe eingeführt oder staatliche Ämter zur Führung der wichtigen Personalregister geschaffen wurden. Alle anderen in der Zeit des "Kulturkampfes" erlassenen Gesetze waren dagegen nichts als Gehässigkeiten, mit denen die Macht der katholischen Kirche in Deutschland gebrochen werden sollte; mit liberalen Prinzipien, dem Ideal des Rechtsstaates und dem der politischen und kulturellen Freiheit war Bismarcks Vorgehensweise eigentlich nicht zu vereinbaren. Doch die meisten Liberalen waren damals von der Idee des Nationalstaates derart hypnotisiert, daß sie diesen Widerspruch gar nicht bemerkten.

Nachdem es die Quellenlage also gestattet, sich ein ungefähres Bild von Graebes Haltung gegenüber dem Katholizismus zu machen, drängt sich natürlich die Frage auf, ob sich in ähnlicher Weise nicht auch Aussagen über seine Stellung zum Judentum gewinnen lassen. Theoretisch sollte man von einem Anhänger der Fortschrittspartei, die sich deutlich gegen jeglichen Antisemitismus ausgesprochen hatte, Toleranz gegenüber allen jüdischen Mitbürgern erwarten sowie den Willen, Juden generell die gleichen Rechte zuzugestehen wie Christen. In der Tat kann man Graebe im Gegensatz zu manchen anderen zeitgenössischen Chemikern - Hermann Kolbe¹¹⁾ oder Otto N. Witt (1853-1915)¹²⁾ hatten sich z.B. immer wieder unrühmlich durch rassistische Äußerungen hervorgetan - bestimmt nicht als glühenden Antisemiten bezeichnen, dazu hatte er viel zu viele gute und von ihm hochgeschätzte Freunde, Kollegen und Schüler, die Juden bzw. jüdischer Abstammung waren: zu nennen wären hier wohl insbesondere Adolf Baeyer, Carl Liebermann, Victor Meyer, Heinrich Caro, Fritz Ullmann sowie eine stattliche Anzahl von Studenten aus der Genfer Zeit. Graebe ließ sich von den antisemitischen Anschauungen, die in Deutschland - als bedrohliche Vorboten kommender Ereignisse - seit den 1870er Jahren zunehmend laut wurden, also nicht vereinnahmen. Auch zu einer Zeit, in der neben den traditionellen religiösen, kulturellen und ökonomischen Antisemitismus der organisierte politische Antisemitismus zu treten begann - es sei in diesem Zusammenhang an die anti-jüdischen Agitationen des Hofpredigers Adolf Stöcker (1835-1909) und die Politik der von diesem gegründeten Christlich-sozialen Arbeiterpartei erinnert -, gelang es Graebe also, seinen liberalen Prinzipien treu zu bleiben und sich von den vielen antisemitischen Propagandisten nicht beeinflussen zu lassen. Dank seiner historischen Kenntnisse war ihm durchaus bewußt, daß das jüdische Volk eine lange Leidensgeschichte hinter sich hatte, die Graebe, so scheint es zumindest nach dem folgenden Zitat, allerdings als weitgehend der Vergangenheit

angehörig betrachtete. Wenn dieser Eindruck zutreffen sollte, so wäre er einem Trugschluß erlegen, denn die Juden waren und blieben eine diskriminierte Randgruppe, auch wenn 1869 für das Gebiet des Norddeutschen Bundes und 1871 für das Gebiet des Deutschen Reiches die juristische Gleichstellung der deutschen Juden erreicht war. Doch lassen wir Graebe selbst zu Worte kommen, und zwar mit einem Zitat, in dem er seine Eindrücke von der neu errichteten Berliner Synagoge (Abb. 66) schilderte, die 1866 eingeweiht wurde und als eine der schönsten Europas galt:

"Von dem Theater komme ich auf die hiesige Synagoge und zwar durchaus nicht unlogisch, denn für den unbetheiligten Zuschauer ist es ein Schaustück, wie die glänzenden Decorationen in der Oper. Der Eindruck dieses neuen ^[1] erst in diesem Jahre vollendeten Gotteshauses bei Beleuchtung ist ein überaus prachtvoller. Ich kenne wenig Räume, die zugleich einen so reichen und doch so harmonischen Anblick gewähren, wie das Innere desselben. Es ist in einem eigenthümlichen morgenländischen Style (halb byzantinisch, halb maurisch) ausgeführt & mit sehr geschmackvollen Arabesken in reichem Maße ausgestattet. ... Wunderbar, daß gerade hier in Berlin, das von allen großen Städten an Kirchen amärmsten ist, das keine einzige sehenswerthe aufzuweisen hat, die schönste Synagoge steht. Die Juden treten jetzt anstelle ^[sic] der mittelalterlichen Christen; doch wird dieses Streben nach prachtvollen Gotteshäusern in unserer raschen Zeit rasch vergehen. Es ist als ob die lange unterdrückte Religion noch ehe das Interesse an der Errichtung größerer monumentaler Gotteshäuser ganz erlischt, noch zeigen wollte, daß auch sie fähig ist architectonische Kunstwerke zu schaffen. Es gehört dies mit zu dem typisch modernen Ansehen Berlins, zu den großen Kasernen, den großen Fabriken, dem schönen ^[2] dem Publikum geöffneten Museum und hoffentlich auch bald zu dem neuen Parlamentsgebäude. Auch die Börse muß ich hier noch mit anführen, ferner das im Bau begriffene neue Laboratorium, sowie die in diesem Jahre vollendete Anatomie. So recht charakteristisch für unsere Zeit erscheint neben dem Museum, der Börse auf der einen ^[3] dem Zeughaus auf der anderen Seite gegenüber, der kleine Dom und die Anfänge des neuen Doms ...".¹³⁾

Trotz aller Toleranz und Liberalität wird in den wenigen Briefdokumenten, in denen Graebe auf die Religionszugehörigkeit seiner jüdischen Kollegen Bezug nahm, wiederholt deutlich, daß er das Judentum spürbar als etwas Fremdartiges empfand. Gelegentlich registrierte er sogar fast ein bißchen erstaunt, wenn die Charaktereigenschaften von neugewonnenen jüdischen Bekannten nicht dem Negativbild entsprachen, das in der Öffentlichkeit seit Jahrhunderten kolportiert wurde. Solche Reaktionen zeigen, daß auch er sich von unterschwelligen Ressentiments und Vorurteilen nicht völlig frei machen konnte. So findet man in einem Brief, in dem Graebe berichtete, wie er die Weihnachtsfeiertage des Jahres 1866 zu verbringen gedächte, die ungeschickte, aber dennoch sehr bezeichnende Formulierung: "Es sind Juden, sollen aber sehr nette Leute sein", eine Aussage, die wohl zweifellos einige Rückschlüsse auf Graebes innere Einstellung zum Judentum zuläßt. Dort heißt es:



Abb. 66: Die 1866 eingeweihte, im maurischen Stil gebaute Neue Synagoge in Berlin zählte dank ihrer Architektur, einzigartigen Ausschmückung und raffinierten Beleuchtung zu den bedeutendsten jüdischen Kultbauten in Deutschland. Sie galt als Hauptwerk des orientalisierenden Backsteinbaus in Preußen und machte, wie aus dem nebenstehenden Briefzitat (Anm. 13) hervorgeht, auch auf Graebe tiefen Eindruck. In der Nacht vom 9. auf den 10.11.1938 (Reichskristallnacht) wurde das Innere durch Brandstiftung der Nationalsozialisten zerstört und die Hauptsynagoge 1943 bei einem Bombenangriff schwer beschädigt. Aus: Richarz (1976), S. 228.

"Den ersten Feiertag bin ich bei der Familie eines meiner Fachgenossen [1] Dr. Caspari zu Tische. Ich kenne die Familie noch nicht, da ich noch keinen Besuch bei derselben gemacht habe; dies wird jedoch morgen, Sonntag, geschehen. Es sind Juden [2], sollen aber sehr nette Leute sein. Bei Juden fällt mir ein, daß hier dieser Tage erzählt wurde [3] Reichenheim würde Handelsminister; ich glaube es schon deßhalb nicht, weil ich mir nicht denken kann, daß der König einen Juden in's Ministerium nimmt." [4]

Jedenfalls fühlte er sich in Situationen, in denen er als Christ in der Minorität war und die Juden die Majorität bildeten, nicht recht wohl und versuchte, sich einer solchen Lage so weit wie möglich zu entziehen. So mied er im Alter tunlichst jene Hotels als Feriendomizil, in denen vorzugsweise Juden abstiegen und schrieb einmal an seinen Freund Glaser:

"Wir gehen auch lieber in ein Hôtel, wo nicht zu viel schöngekrümmte Nasen sich befinden, da wir diese ja das ganze Jahr bewundern können." [5]

Deutlich empfand er seine Zugehörigkeit zum christlichen Kulturkreis, als Liebermann, der im Mai 1869 eine wohlhabende jüdische Fabrikantentochter heiratete, ihn zu der nach traditionellem jüdischem Ritus begangenen Hochzeitsfeier einlud. Über die ihm ungewohnten Bräuche befremdet, schrieb er, nicht ohne sich über die "unkultivierten" sozialen Aufsteiger zu mockieren, die ihm unter den Überwiegend jüdischen Hochzeitsgästen auffielen:

"Polterabend & Hochzeit sind vorüber, der Katzenjammer ist auch überwunden. Gegen 200 Personen waren zu ersterem eingeladen [6] meist natürlich aus dem jüdischen Kreis ... Zur Hochzeit war ich auch eingeladen, zu dieser waren ungefähr 80 geladene Gäste erschienen. Außer einem jungen Historiker war ich der einzige Christ. Die Feierlichkeit unterscheidet sich wenig von der christlichen, steht aber der katholischen näher als der protestantischen. Eigenthümlich macht sich beim Segen die jüdische Sitte [7] bedeckten Hauptes dem Gottesdienst beizuwohnen. Der Rabbiner legte bei Liebermann die Hand auf den Cylinder. Das Essen nach der Trauung war sehr fein, doch unterhielt ich mich weniger gut als am Polterabend. Die Gesellschaft war zu ausschließlich aus Familienmitgliedern gebildet und zum Theil bemerkt man noch an denselben, daß sie sich rasch emporgeschwungen, nicht Alle haben die geringe Bildung überwunden." [8]

Wenn man schon versucht, Graebes schriftlichen Nachlaß auf die Frage hin auszuwerten, ob sich anhand der erhaltenen Dokumente ein Bild seines Verhältnisses zur Institution der Kirche und zu den verschiedenen Konfessionen zeichnen läßt, so muß man auch der Frage nachgehen, wie sich für Graebe eigentlich die Beziehungen zwischen Naturwissenschaft und Religion (bzw. Philosophie) darstellten: Gerade an der im Jahre 1859 veröffentlichten Darwinschen Evolutionstheorie hatten sich diesbezüglich ja große weltanschauliche Kontroversen entzündet. Die Tatsache, daß Darwins Thesen über die Entstehung und Entwicklung der Organismen in völligem Gegensatz zur kirchlichen Dogmatik standen, wurde in jener Zeit immer wieder zum Anlaß, das Verhältniß von Christentum und Na-

turwissenschaft zu diskutieren. Die Auseinandersetzungen zwischen Anhängern und Gegnern des Darwinismus wurden mit äußerster Erbitterung geführt, und zwar, wie sich anhand der amtlichen Berichte über die Versammlungen deutscher Naturforscher und Ärzte nachweisen läßt¹⁷⁾, auch unter den Naturwissenschaftlern selbst. Die Anhänger des Darwinismus erwarteten, daß dieser mit einem Schlage alle Fragen der Biologie beantworten und den Zugang zur Lösung aller "Welträtsel" eröffnen werde, d.h. jene Fragen, um die sich die Philosophie seit ihren Anfängen - oftmals vergeblich - bemüht hatte, letztlich klären könne. Sie lebten in dem Glauben, daß es der menschlichen Erkenntnis nunmehr gelungen sei, in ein Gebiet einzudringen, daß ihr bisher, allen Anstrengungen zum Trotz, verschlossen geblieben war. Das Mysterium des Lebens schien enthüllt. Solche Ansichten leisteten materialistischem Denken, das sich als "wissenschaftlicher Materialismus" ausgab, immer mehr Vorschub. Zu einem der eifrigsten Vorkämpfer des Materialismus in Deutschland wurde Graebes späterer Genfer Kollege, der Zoologe und entschiedene Darwinist Carl Vogt (1817-1897), in dessen Schrift "Köhlerglaube und Wissenschaft" die ebenso viel zitierte wie primitive Aussage zu finden ist, "daß die Gedanken etwa in demselben Verhältnis zum Gehirn stehen wie die Galle zur Leber oder der Urin zu den Nieren". In ähnlichem Sinne nahm auch der niederländische Physiologe Jacob Moleschott (1822-1893) Stellung, der lehrte, daß das Denken durch Phosphat im Gehirn erzeugt werde. Für popularisierende Verbreitung materialistischen Denkens sorgte besonders Ludwig Büchners (1824-1899) damals viel beachtetes Buch "Kraft und Stoff", in dem der Versuch unternommen wurde, die Seele auf rein mechanistische Weise zu erklären, als bloße Summe aller physikalischen, chemischen und physiologischen Prozesse und Gehirnfunktionen. Büchners grobe Theorien übten auf die akademische Philosophie keine besonders starke Wirkung aus. Daß sie aber in der Öffentlichkeit auf außerordentlich große Beachtung stießen, läßt sich auch an einem Briefe Graebes ablesen, aus dem hervorgeht, daß Graebe mit dem krassen Materialismus Büchnerscher Prägung ebenfalls Bekanntschaft gemacht hatte:

"Vergangenen Samstag wurde im Museum ein Vortrag über die Seelenlehre als Naturwissenschaft gehalten. Obwohl derselbe keine neuen Aufschlüsse über dieselbe brachte, so sprach er mich doch sehr an. Die meiste Zeit war der Einleitung gewidmet, in welcher einzelne geschichtliche Daten gebracht wurden, über die Art wie man in älterer Zeit sich Aufschluß über die Seele zu verschaffen suchte & dadurch daß man sie bloß mit dem Verstand ergrübeln wollte auf eine Menge von Ideen und Hirngespinnste kam. Nach einigen kurzen Angaben darüber, daß die neuere Naturwissenschaft bloß durch das Experiment und dann durch Aufsuchen des den verschiedenen Erscheinungen zu Grunde liegenden Gesetzes, welches dann in manchen Fällen zu einer fast unumstößlichen ^[7] wenn nicht geradezu unumstößlichen Wahrheit geworden ist, so herrliche Resultate geliefert habe, kam der Vortragende zu der Ansicht, daß zu einem wirklichen Erforschen der Seele auch kein anderer Weg dürfe betreten werden. Er führte dann einen von ihm

angestellten Versuch an, welcher bewies, daß nicht gleichzeitig zwei Eindrücke zum Bewußtsein kommen können, und die Art, wie er die Zeit zu messen suchte, welche verstreicht^[1] bis zwei Eindrücke, die gleichzeitig auf uns wirken^[2] nach einander zu unserem Bewußtsein dringen. Es verstreicht z.B. ein Bruchtheil einer Secunde bis wir den Schall hören, welcher gleichzeitig mit einer Bewegung eines Körpers stattfindet, nachdem wir die Bewegung schon wahrgenommen haben. Was die Entstehung & Natur der Seele sei, so wie, was aus ihr würde, darüber sagte er Nichts, als man überhaupt darüber sagen kann, daß er davon Nichts wußte. Es geht ihm mithin gerade wie uns auch."¹⁸⁾

Graebe scheint, dem obigen Zitat nach zu urteilen, nicht zu denen gehört zu haben, die den Begriff der Seele völlig leugneten und die Probleme der "Seelenlehre", der Psychologie, ausschließlich auf rein physiologische Prozesse reduziert sehen wollten. Obwohl auch er stolz war auf die Errungenschaften und die Leistungsfähigkeit der zeitgenössischen Naturwissenschaft, stolz darauf, daß seine eigenen Arbeiten zu deren Fortschreiten und Weiterentwicklung beitrugen, war er dennoch davon überzeugt, daß alle wissenschaftliche Erkenntnis irgendwann an eine Grenze stoßen würde, jenseits der ein neuer, nicht-objektiver und nicht-materieller Bereich der Wirklichkeit beginne. Diese Grenze könne sich mit zunehmender Entwicklung der Wissenschaft zwar verschieben, grundsätzlich aufhebbar oder gar Überschreitbar sei sie aber nicht. Naturwissenschaftliche Aussagen schienen Graebes religiösen Glauben wohl deshalb nicht in Frage stellen zu können, weil für ihn Glaube und Vernunft in zwei voneinander getrennte Sphären des menschlichen Daseins gehörten:

"Auch in Bezug auf Lectüre habe ich mich innerhalb meines Faches gehalten und nur hier und da etwas Botanisches in die Hand genommen. Der ganze Lebensvorgang der Pflanzen, die Vorgänge beim Keimen, Wachsen^[1] Blühen etc. etc. sind höchst wunderbar. Wenn auch der tiefere Einblick in das tiefere Leben der Pflanzen uns noch ein Geheimniß ist, noch ebenso unerforscht daliegt, wie die Erkenntniß der Lebenskraft^[2] die bei den Thieren, bei den Menschen die Existenz und das Fortbestehen bedingen, so sind doch schon so viele interessante Einzelheiten beobachtet, so haben doch Detailstudien so viele schöne Resultate an's Licht gebracht, daß uns das Studium der Botanik höchst anziehend erscheint. Der Naturforscher gewöhnt sich auch leichter wie der Laie an die Nothwendigkeit, daß unser Wissen eine Grenze hat. Ja diese Grenze ist es fast immer, die ihn am Meisten interessirt. Mich fesselt immer eine Frage, die eben auf der Tagesordnung steht, um deren Lösung sich die Forscher bemühen, mehr wie eine, die klar und bestimmt beantwortet ist."¹⁹⁾

Mangels ausführlicherer Briefzitate ist es schwer, Graebes religionsphilosophischen Standpunkt konkreter zu erfassen als dies oben geschehen ist. Eine Aussage ist dagegen mit Sicherheit möglich: Graebe interessierte sich sehr für die Thesen und Gedanken zeitgenössischer Philosophen und das hieß damals: für die Philosophie des Positivismus. Unter dem Titel "Citate und Gedankenspäne"²⁰⁾ legte er sich eine Lose-Blatt-Sammlung an, in der er das, was ihm bei der Lektüre philosophischer Werke besonders imponierte, unbekannt war oder wegen einer prägnanten Formulierung einfach gefiel, kurz exzerpierte, meist sogar

mit Angabe der jeweiligen Quelle. Ferner gibt es in seinem Nachlaß noch eine Kladde mit alphabetischem Register, die Graebe als eine Art "Wörterbuch der Philosophie" konzipiert hatte²¹⁾, in der er also Erläuterungen zu bestimmten philosophischen Grundbegriffen zusammengetragen hatte. Obwohl viele der dort festgehaltenen Definitionen eher banal sind und Trivialitäten beinhalten wie z.B. die Vermerke "Ethik = Wertlehre" oder: "Wissenschaftl. Wesenslehre [n] sind Logik & Metaphysik" oder: "Eine Erscheinung erklären heisst: sie dem Zusammenhang der Erscheinungen einordnen durch Zurückführen auf ihr Gesetz", so ist die Auswahl der dort versammelten Stichworte doch interessant. Da findet man Notizen zu Begriffen wie "Experiment", "Erfinder", "Forschartätigkeit", "Hypothese", "Naturgesetz", "Zeit", "Räumlichkeit" usw., während als Quellen Werke von berühmten zeitgenössischen Physikern und Philosophen genannt werden, namentlich Veröffentlichungen von Hermann Helmholtz, Ludwig Boltzmann (1844-1906), Wilhelm Wundt (1832-1920) und Ernst Mach (1838-1915). Graebe zeigte sich ganz offenbar fasziniert vom Wissenschaftsverständnis des Positivismus, demzufolge die Aufgabe der Wissenschaft darin gesehen wurde, sich nur auf das "positiv" Gegebene, nur auf Erfahrungstatsachen zu stützen. Die Positivisten forderten also, daß sich die Wissenschaft von allen Vorurteilen der Theologie, von allen Spekulationen der Philosophie frei machen müsse und sich auf die positiv wissenschaftliche Erforschung der Welt zu beschränken habe, nur dadurch sei die Wirklichkeit sachlich und nüchtern zu erkennen. Daß Graebe sich so intensiv mit der Philosophie des Positivismus beschäftigte, ist wichtig zu wissen, wenn man die von ihm im Jahre 1920 vorgelegte "Geschichte der organischen Chemie"²²⁾ kritisch würdigen will. Zwangsläufig bestimmte sein positivistisch geprägtes Wissenschaftsbild nämlich auch seine Idealvorstellung von wissenschaftlicher Geschichtsschreibung, die man vielleicht knapp in der Maxime "Sachlichkeit, Genauigkeit, Unvoreingenommenheit, Überparteilichkeit" zusammenfassen kann. Hieß die Parole des Positivismus in den Naturwissenschaften "Beobachtung und Experiment", so lautete sie für die historische Forschung "Exaktes Studium der Quellen". Allerdings lenkte diese Devise das Augenmerk der Historiker im 19. Jahrhundert so gut wie ausschließlich auf schriftlich Überliefertes, amtliches Quellenmaterial, wobei der Schwerpunkt des Interesses auf der politischen Geschichte lag und sozial-, wirtschafts- und kulturgeschichtliche Aspekte fast ganz vernachlässigt wurden. Betrachtet man vor diesem Hintergrund nun Graebes Chemiegeschichte, so wird einem ein fleißiges, sich in ausführlichen Zitaten niederschlagendes Zurückgehen auf briefliche Quellen und Originalpublikationen auffallen. Graebe rechtfertigte diese Vorgehensweise in seinem Vorwort mit folgenden Worten:

"Bei der Abfassung dieses Buches hatte ich das Bestreben, nicht nur über die Resultate der experimentellen und theoretischen Forschungen, denen in erster Linie die Entwicklung der organischen Chemie zu verdanken ist, Bericht zu erstatten, sondern auch zu zeigen, in welcher Form jene Ergebnisse veröffentlicht wurden. Ich habe deshalb eine größere Zahl wörtlicher Zitate mitgeteilt und auch in meinen Darlegungen mit Vorliebe Ausdrücke und Namen angewandt, wie sie in den Originalabhandlungen stehen."²³⁾

Zugleich wird man ein völliges Ausklammern von ideen- und kulturgeschichtlichen Betrachtungen zu konstatieren haben. Gerade deshalb macht Graebes Werk auf uns heute den Eindruck einer nüchternen Faktensammlung, deren innerer Zusammenhang auch noch dadurch leidet, daß Graebe die zu behandelnde Epoche, d.h. die Periode zwischen 1770 und 1885, ganz mechanisch in Dekaden einteilte und diese künstlich gesetzten 10-Jahres-Abschnitte kapitelweise abhandelte. So unhistorisch uns diese Konzeption aus heutiger Sicht vorkommen mag, sie war ein zwangsläufiges Resultat der positivistischen Geschichtsauffassung Graebes und mit den Ansprüchen, die der Autor an eine historische Arbeit stellte, sicherlich voll und ganz zu vereinbaren.

15. Rekonvaleszenzzeit in Zürich

(Januar 1877 – Oktober 1878)

Nach diesen Exkursen, die zeigen sollten, wie sehr Graebes Interessen und Anschauungen vom geistigen und politischen Klima seiner Zeit geprägt waren, soll nun die chronologisch-biographische Schilderung seines Werdeganges fortgesetzt werden.

Graebe hatte sich im Herbst 1876, als es ihm gesundheitlich wieder etwas besser ging, dazu entschlossen, die Blankenburger Nervenheilanstalt zu verlassen und den Winter 1876/77 in südlicheren Gefilden zuzubringen¹⁾. Er war sich damals noch nicht schlüssig, ob er seine Professur in Königsberg endgültig niederlegen solle oder nicht, und erhoffte sich von einem Ortswechsel, der auch räumlich eine gewisse Distanz zu den Erlebnissen der letzten Jahre schuf, eine Klärung der Situation. Durch ein ärztliches Gutachten weiterhin von allen Lehrverpflichtungen an der Albertina befreit²⁾, siedelte er am 2.1.1877 nach Zürich über³⁾. Dort wurde er von seinem Freund Victor Meyer, der seit 1872 als Chemie-Professor am Eidgenössischen Polytechnikum wirkte, sehr herzlich begrüßt. Dank der Hilfsbereitschaft dieses ehemaligen Berliner Laborkameraden, der sich auch angeboten hatte, gegebenenfalls eine Behandlung bei einem renommierten, mit der Familie befreundeten Psychiater vermitteln zu können⁴⁾, fiel es Graebe sehr leicht, sich in der neuen Umgebung gut einzuleben. Recht bald

fand er auch Kontakte zu zwei Chemikern, die an der Universität Zürich lehrten, zu Wilhelm Weith (1846-1881) und Victor Merz. Allmählich gelang es ihm, seine "Anti-Königsbergomanie"⁵⁾ - so nannte Victor Meyer im Scherz Graebes auffallende Aversion gegen alles, was nur irgendwie mit Königsberg zu tun hatte - ein wenig abzubauen. Auch die Apathie und Antriebslosigkeit, über die er noch in Blankenburg geklagt hatte, wich nach und nach, ein Zeichen, daß Graebe sich auf dem Wege der Genesung befand:

"Zunächst interessirt es Sie wohl von Gräbe zu hören, der seit dem 2ten Januar, also jetzt fast 1/4 Jahr in Zürich ist. Es geht ihm sehr gut, er ist äußerst fidel und guter Laune, und nur der absolute Mangel an Arbeitslust und Interesse für Wissenschaft beweist^[1] daß er noch nicht gesund ist. Dies ist in der That auffallend, denn er macht einen absolut gesunden Eindruck, ist körperlich sehr oben auf, dick, bummelt den ganzen Tag und amüsiert sich hier so vortrefflich, daß ich glaube^[2] er wird wohl auch den Sommer hier bleiben. Er liest aber keinerlei Chemie, Berichte sieht er nicht an, meine Aufforderung bei mir im Laboratorium zu arbeiten hat er auch nicht angenommen; das einzige chemische, was ihm ein schwaches Interesse einflößt^[3] ist Technik, die Theorie ist ihm absolut einerlei. Dieser Zustand hat doch immerhin etwas Beunruhigendes, wenn man seine thätige Natur von früher kennt; wer ihn früher nicht kannte, würde ihn einfach für einen sehr lebenswürdigen, fidelen und unterrichteten Rentier halten."⁶⁾

Graebe führte in Zürich ein wahrhaft freies und ungebundenes Leben, bar jeglicher Verpflichtungen. Sein Vermögen erlaubte es ihm, im "Züricher Hof" ein Appartement zu mieten und sich dort verköstigen zu lassen. Nur den Nachmittagskaffee pflegte er im Hotel Bellevue einzunehmen⁷⁾. Abends spielte er im Kreise der Freunde und Bekannten den lebenswürdigen Gesellschafter oder ging ins Theater. Überhaupt nahm er sich seit langem wieder Zeit, um Interessen zu pflegen, die er in Königsberg der Karriere zuliebe vernachlässigt hatte⁸⁾. Mit besonderem Eifer verfolgte er die tagespolitischen Geschehnisse und spielte gelegentlich sogar mit dem Gedanken, selbst einmal als Reichstagsabgeordneter zu kandidieren:

"Er [d.h. Graebe] hat am meisten Neigung zur politischen Beschäftigung, und spricht oft davon^[1] daß er⁹⁾ sehr gern gelegentlich einmal sich möchte in den Reichstag wählen lassen."

Seine Zeit vertrieb er sich aber nicht ausschließlich mit Amüsement und Bummel; vielmehr versuchte er, sich auf seine Art nützlich zu machen, wenn er auch vorerst sein eigentliches Metier, die Chemie, mied, wo er nur konnte. Statt die Möglichkeit wahrzunehmen, am Züricher Polytechnikum irgendeine Experimentalarbeit durchzuführen, engagierte er sich zunächst lieber in einer Kommission, die einen Entwurf für ein Schweizer Patentgesetz erarbeiten sollte:

"Gräbe habe ich Ihre Grüße ausgerichtet... Es geht ihm ganz trefflich, er amüsiert sich hier ausgezeichnet, kneipt, geht in Gesellschaften, Theater, Maskenbälle, und ist bester Laune. ... Er ist bereits Mitglied einer Commission

zur Vorbereitung der Initiative für Einführung eines Schweizerischen Patentgesetzes. Im Uebrigen macht er sich der Stadt Zürich nützlich durch Untersuchung der Ursachen, die das schlechte Leuchten der Straßenlaternen bewirken. Für eigentliche Chemie hat er indessen kein Interesse. ..."¹⁰⁾

Dieses Zitat ist insofern bemerkenswert, als es der einzige Beleg dafür ist, daß Graebe zu der großen Zahl jener in Wissenschaft und Industrie tätigen Chemiker gehörte, die - sei es als Privatperson, sei es über bestimmte Verbände und Gesellschaften - versuchten, die Patentgesetzgebung nach ihren Wünschen und Vorstellungen mitzugestalten. Ähnliche Bemühungen sind von Männern wie Otto N. Witt, Hermann Wichelhaus, Carl Liebermann, Heinrich Caro und Emil Fischer ebenfalls bekannt, so daß Graebe auch in diesem Punkte Interessen und Aktivitäten zeigte, die für Naturwissenschaftler damals nicht ungewöhnlich waren, zumal für solche, die wie er eine Vermittlerrolle zwischen Hochschule und Industrie einnahmen.

Erst Ende 1877/Anfang 1878 gewann er wieder Interesse an Chemie. Er überarbeitete den von ihm und Liebermann schon 1874 fertiggestellten Aufsatz über "Das Künstliche Alizarin"¹¹⁾, der - ursprünglich als Beitrag zu A.W. Hofmanns "Amtlichem Berichte über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873" gedacht - 1876 als Vorabdruck erschienen war¹²⁾, da sich das Erscheinen des Gesamtwerkes beträchtlich verzögert hatte. Zeitweilig bestanden gewisse Chancen, daß eine aktualisierte und ergänzte Fassung dieses Review-Artikels wenigstens 1878 in das von Hofmann herausgegebene mehrbändige Opus aufgenommen würde, doch diese Hoffnung sollte sich schon bald zerschlagen. Um die Mühe des Überarbeitens nicht völlig umsonst investiert zu haben, ließ Graebe den auf den neuesten wissenschaftlichen Stand gebrachten Alizarinbericht ins Französische übersetzen und 1879 in der Zeitschrift "Le Moniteur Scientifique" publizieren¹³⁾. Folglich gibt es von Graebe und Liebermanns Alizarinbericht, der für die Chemiegeschichtsschreibung eine sehr wichtige Quelle ist, zwei Versionen: den leider sehr raren Sonderabdruck aus dem Jahre 1876 und die aktualisierte, französische Fassung aus dem Jahre 1879, die sich von der ersteren vor allem durch einen elfseitigen Nachtrag unterscheidet, in dem die Darstellung einzelner, bei der Synthese anfallender Zwischenprodukte ausführlicher beschrieben und auch das Entstehen isomerer Hydroxyanthrachinone diskutiert wird. Weiterhin ergänzten Graebe und Liebermann Statistiken über die Preisentwicklung des Alizarins bzw. Anthracens und stellten auch einige neue, in der Zwischenzeit synthetisierte Anthrachinonderivate vor. Jedenfalls hatte sich Graebe im Hinblick auf die Überarbeitung des Alizarinberichtes eigens mit großen Teerfar-

benfabriken wie der BASF in Ludwigshafen, den Firmen Bindschedler & Busch in Basel und Bayer in Elberfeld in Verbindung gesetzt¹⁴⁾ und diese um Überlassung von Information gebeten:

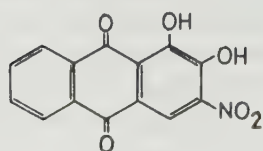
Für die mir Übersandte Beantwortung meiner Fragen sage ich Ihnen & Glaser besten Dank. Gestern habe ich nun auch von Bindschedler aus Basel ein großes Opus erhalten, welches wesentlich eine detaillierte Beschreibung, wie bei ihm fabricirt wird, enthält. Ich warte nur noch auf eine mir von Bayer versprochene Beschreibung der elberfelder Industrie, um dann rasch den Nachtrag zu vollenden. Neuhaus hat mir gleichfalls sehr freundlich geschrieben, aber als Material nur mitgetheilt, daß er die augenblickliche Production auf täglich 600 Ctr. schätze, was wohl mit den Angaben von Glaser gut stimmt, da ja wohl auch 1877 die Production noch gestiegen ist. Ich beabsichtige nun [] den Bericht so zu ergänzen, daß ich kurz das Geschäftliche & die Production wie Preise angebe. Dann will ich aus Bindschedler's ausführlichem Bericht eine Beschreibung der Fabrikation in der baseler Fabrik als ein Bild der Industrie hinzufügen. Sehr lieb wäre es mir noch über Nitroalizarin von Ihnen & Glaser etwas zu hören. ... Kann man etwas über das Principielle der Methode mittheilen. Ferner wäre es [] glaube ich [] ganz gut, wenn das Preisverzeichniß des Alizarins während der letzten 7 Jahre dadurch ergänzt würde, daß ich die Durchschnittspreise des Anthracens daneben setzen könnte. ..."¹⁵⁾

Die solchermaßen reaktivierten Kontakte zur chemischen Industrie führten schon 1878 dazu, daß die BASF wie ehemals mit einem Forschungsauftrag an Graebe herantrat und ihm damit einen gewissen Anreiz gab, sich nach langer Pause wieder einmal an eine Experimentaluntersuchung zu wagen. Da Graebe seit Beginn des Jahres 1878 über einen eigenen Laborplatz in der Abteilung von Georg Lunge (1839-1923), dem Professor für Technische Chemie am Züricher Polytechnikum, verfügte¹⁶⁾ und einer Beschäftigung mit Chemie auch längst nicht mehr die Abneigung entgegenbrachte wie unmittelbar nach seiner Entlassung aus der Nervenheilanstalt, ging er auf das Angebot der BASF ein, zumal das Thema der ihm angetragenen Arbeit unmittelbar mit seinen früheren Untersuchungen über das Alizarin zusammenhing.

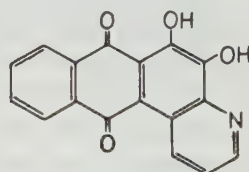
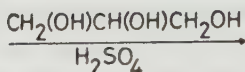
15.1. Graebes Arbeiten in Zürich: Die Strukturaufklärung des Alizarinblaus

Zum größten Teil nahm Graebe in Zürich Arbeiten wieder auf, die er schon in Königsberg begonnen, dann aber umständehalber unfertig liegen lassen müssen, so z.B. seine Studien über die Farbstoffe der Rosanilin-/Rosolsäure-Gruppe¹⁷⁾ und seine Versuche, den Strukturformeln des Carbazols¹⁸⁾ und des Acridins¹⁹⁾ auf die Spur zu kommen. Da diese Untersuchungen aber schon in vorangegangenen Kapiteln vorgestellt wurden, können wir uns hier darauf beschränken, einzig und allein die eben erwähnte Auftragsarbeit zu betrachten, die ihm

die BASF hatte zukommen lassen: Es ging darum, die Bildungsreaktion und die Struktur eines neuen blauen Farbstoffes aufzuklären, der 1877 von dem Mulhauser Koloristen Maurice Prud'homme (1848-1927) bei dem Versuch beobachtet worden war, aus glycerinhaltigen Druckfarben, die Alizarin und Nitroalizarin enthielten, mit Hilfe von Schwefelsäure die ursprünglichen Farbstoffe wiederzugewinnen. Da Prud'homme selbst keine Ambitionen zeigte, der bei diesem Prozeß auftretenden merkwürdigen Blaufärbung auf den Grund zu gehen, hatte sich Heinrich Brunck, der seit 1875 Leiter der Alizarinabteilung bei der BASF war, der Aufklärung dieser Reaktion angenommen. Brunck gelang es in Kürze, das neue Blau, das sich immer dann zu bilden schien, wenn man "Alizarinorange" (1,2-Dihydroxy-3-nitroanthrachinon) bei höherer Temperatur mit Schwefelsäure und Glycerin umsetzte, in reiner Form darzustellen und sogar eine technisch praktikable Synthesemethode auszuarbeiten, so daß die BASF seit Dezember 1877 mit einem neuen Produkt, dem "Alizarinblau"²⁰⁾, auf den Markt treten konnte.



3-Nitroalizarin



Alizarinblau

Für die Ludwigshafener Fabrik war dieser Farbstoff von ganz besonderem Interesse: Beim Alizarinblau handelte es sich nämlich um den ersten **blauen** Beizenfarbstoff und überdies auch noch um einen, der erstmals auch in der Wollechtsfärberei eingesetzt werden konnte²¹⁾. Da diese ungewöhnlichen Eigenschaften in Fachkreisen die Hoffnung geweckt hatten, daß man die Wollfärberei fürderhin ganz generell als neuen Absatzmarkt für Alizarinfarbstoffe erschließen und die bislang auf Rotviolett- bis Gelborange-Töne beschränkte Farbskala der Anthrachinonsockomlinge um weitere Nuancen bereichern könne, war der BASF an einer wissenschaftlichen Untersuchung dieses vielversprechenden Gebietes sehr gelegen. Brunck sah sich aus Zeitgründen nicht in der Lage, die entsprechenden Forschungsarbeiten selber zu leisten und delegierte die Aufgabe deshalb an Graebe, den er brieflich instruierte, doch auch zu studieren, wie sich die höher hydroxylierten Nitroanthrachinone bei einer Umsetzung mit Glycerin und

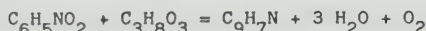
Schwefelsäure verhielten²²⁾. So also fand Graebe den Einstieg in die Chemie der kondensierten Anthrachinonderivate und damit in ein Gebiet, das ihn in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts noch mehrfach beschäftigen sollte. Mit der Strukturaufklärung des Alizarinblaus selbst kam Graebe zügig voran: Schon 1878 hatte er die Summenformel dieses ersten Anthrachinonküpenfarbstoffes ermittelt und aus dem chemischen Verhalten der neuen Verbindung Rückschlüsse auf das Vorhandensein bestimmter Strukturelemente ziehen können²³⁾. Da er völlig zutreffend nachgewiesen hatte, daß die beiden Hydroxyl- und Keto-gruppen des in die Reaktion eingesetzten "Alizarinorange" (3-Nitroalizarin) im Reaktionsendprodukt unverändert vorhanden waren, ging es bei der Strukturaufklärung eigentlich nur noch um die Frage, auf welche Weise die drei aus dem Glycerin stammenden Kohlenstoffatome in das Alizarinblau-Molekül eingetreten sein könnten. Obwohl Graebe diese Frage im Jahre 1879 noch nicht mit einem lückenlosen Strukturbeweis zu beantworten vermochte, schien ihm die Analogie zwischen der Alizarinblau-Synthese und einer im gleichen Jahr von dem Kekulé-Schüler Wilhelm Königs (1851-1906) publizierten Chinolin-Synthese doch für die Vermutung zu sprechen, daß man im Alizarinblau mit großer Wahrscheinlichkeit eine Chinolin-Ringstruktur zu erwarten habe²⁴⁾. Daß Graebes Vorstellung, im Alizarinblau könnte in irgendeiner Form ein heteroaromatisches Ringsystem enthalten sein, auf seine eigenen, zeitweise unterbrochenen Forschungen über die Konstitution des Acridins sehr anregend gewirkt hat, wurde bereits in einem früheren Kapitel erwähnt²⁵⁾. Chemiehistorisch fast noch interessanter als die Assoziation zur Chemie der stickstoffhaltigen Heterocyclen, die Graebe schon 1879 dazu führte, eine auch aus heutiger Sicht richtige Strukturformel für das Alizarinblau zu postulieren, ist aber wohl die Tatsache, daß seine Interpretation des Reaktionsablaufes bei der Alizarinblau-Bildung den maßgeblichen Anstoß zur Entwicklung der bekannten Skraup'schen Chinolinsynthese gab. Der österreichische Chemiker Zdenko Skraup (1850-1910) wies in seiner berühmten Abhandlung aus dem Jahre 1880 selber darauf hin, daß er die entscheidenden Ideen zur Konzeption seiner Synthese ganz unmittelbar Graebes im Jahre 1879 erschienener Alizarinblau-Publikation zu verdanken habe, in welcher dieser Farbstoff als Anthrachinolin-Derivat angesprochen und seine Entstehung dadurch erklärt wurde, daß das "Nitroalizarin" unter Wasseraustritt mit Glycerin kondensieren solle. In diesem Sinne schrieb Skraup:

"C. Graebe kam bei Untersuchung des von Prud'homme entdeckten Alizarinblau's zu dem Resultate, dieser Farbstoff besitze die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ und sei wahrscheinlich ein dihydroxyliertes Chinon des Anthrachinolins. Seine Entstehung aus Nitroalizarin und Glycerin geht unter Wasseraustritt nach der

Gleichung



vor sich. Diese Annahme Graebe's über die Chinolinnatur des Alizarinblau's findet in der Chinolinsynthese von Königs Stütze, ist aber sonst im strengen Sinne nicht bewiesen; sie müßte an Wahrscheinlichkeit wesentlich gewinnen, gälte der Nachweis, dass andere aromatische Nitroderivate mit Glycerin ähnlich reagieren, wie das Nitroalizarin. So wäre auf Graebe's Folgerungen fussend zu erwarten, dass Nitrobenzol mit Glycerin unter Wasseraustritt nach der Gleichung



in Chinolin übergeht, u.s.w. Mit Berücksichtigung des weiteren Umstandes, dass bei dieser sowie bei der erstgenannten Reaction zwei Sauerstoffatome frei werden, die den glatten Verlauf des Processes stören können, schien es von vornherein rätlich, diesen Übelstand zu beheben. Es lag nahe, diess bei der Synthese des Chinolins durch Zusatz von Anilin zu versuchen, da dieses möglicherweise schon für sich mit Glycerin in dem Sinne reagieren könnte, dass unter Wasseraustritt und Bildung freien Wasserstoffs Chinolin entsteht, wie es die Gleichung



veranschaulicht. Die experimentelle Untersuchung hat diese Muthmassungen gerechtfertigt. Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure liefern beim Erhitzen, allerdings in sehr geringer Menge, Chinolin; reichlicher entsteht dieses aus einem Gemisch von Schwefelsäure, Glycerin und Anilin (10 Procent des letzteren), die beste Ausbeute resultirte, als Nitrobenzol und Anilin gleichzeitig in Anwendung kamen (an 25 Procent dieses Gemenges).²⁶⁾

Obwohl Skraup also schon 1880 festgestellt hatte, daß er die beste Ausbeute an Chinolin erhielt, wenn er ein Gemisch von Nitrobenzol und Anilin in die Reaction einsetzte - nach Graebes Kondensationstheorie hätte man ja eigentlich erwarten müssen, daß die alleinige Präsenz von Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure schon in reichlichem Maße zur Chinolinbildung führen würde -, bemerkte man erst zwei Jahre später, daß Graebe den Reaktionsablauf insofern nicht ganz richtig erklärt hatte, als er offenbar eine Nebenreaction für das Reaktionsgeschehen verantwortlich gemacht hatte: Der entscheidende Reaktand bei der Skraupschen Chinolinsynthese - und auf diesen Reaktionstyp konnte man die Alizarinblau-Synthese in der That reduzieren - war nämlich nicht, wie Graebe behauptet hatte, die Nitroverbindung; diese wirkte in Wirklichkeit lediglich als Oxidationsmittel und ließ sich mit ebenso gutem Erfolg auch durch Arsenpentoxid oder Eisen-III-chlorid ersetzen. Was dagegen außer einem milden Oxidationsmittel und einem Gemisch von Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure notwendigerweise vorhanden sein mußte, war ein primäres aromatisches Amin, d.h. also im Falle der Chinolin-Synthese nach Skraup: Anilin, und im Falle der Alizarinblau-Synthese nach Prud'homme: 3-Aminoalizarin (Abb. 67). Wenn Graebe bzw. Skraup beobachten konnten, daß auch ohne den Zusatz eines aromatischen

Amins zumindest "in sehr geringer Menge" Chinolin entsteht, so wohl nur deshalb, weil das während der Reaktion gebildete Acrolein (ein Aldehyd!) als Reduktionsmittel gewirkt und einen kleinen Teil des Nitrobenzols zu Anilin reduziert hatte. Auch in diesem, äußerst schlechte Ausbeuten liefernden Falle war also – obwohl nicht von vornherein zugesetzt – ein primäres aromatisches Amin vorhanden, das als Nucleophil wirken und sich nach dem Typ einer Michael-Addition an die olefinische Doppelbindung des Acroleins addieren konnte. An diesen Schritt schloß sich dann eine sauer katalysierte Aldehydkondensation mit dem aromatischen Kern an, die zum Ringschluß, d.h. also zur Bildung eines Dihydrochinolinderivates, führte. Das solchermaßen cyclisierte Produkt wurde dann durch das anwesende Oxidationsmittel zum vollständig aromatischen System dehydriert. Damit ergab sich für den tatsächlichen Reaktionsablauf der Chinolinsynthese nach Skraup also folgendes Bild, das analog auf die Synthese des Alizarinblaus aus 3-Aminoalizarin zu übertragen wäre.

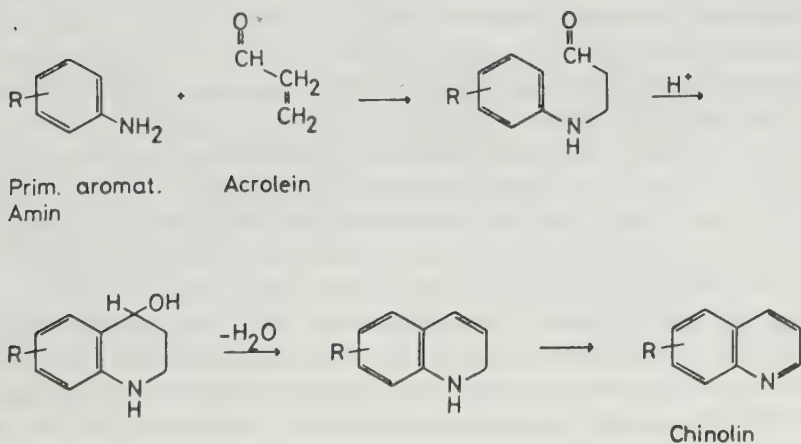
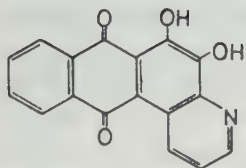


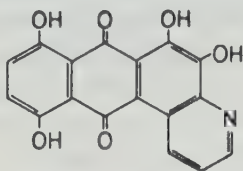
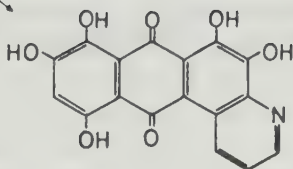
Abb. 67: Schematische Darstellung der im Jahre 1880 beschriebenen Skraup'schen Chinolinsynthese. Das grundlegende Prinzip dieser Reaktion, d.h. die nucleophile Addition eines primären aromatischenamins an eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung bei anschließender Cyclisierung des entstandenen Produktes, hatte man unwissentlich schon 1877 ausgenutzt, und zwar bei der von Graebe ausführlich untersuchten Synthese des Alizarinblaus.

Für Graebe selbst wurden seine Arbeiten über die Bildungsreaktion und die Struktur des Alizarinblaus in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts zum Ausgangspunkt einer ganzen Reihe von Untersuchungen über mehrfach hydroxylierte Alizarin- und die sog. "Oxyketonfarbstoffe", die selber zwar keine Anthrachinonderivate sind, aber wie diese mindestens eine Keto- und mehrere Hydroxylgruppen besitzen (daher auch der Name "Oxyketon"!) und deshalb ähnliche Färbeeigenschaften aufwiesen. Auf jenes, insbesondere für die Farbstoffindustrie außerordentlich interessante Forschungsgebiet war Graebe wiederum nicht aus eigenem Antrieb geraten. Vielmehr hatten sich diese Themata einmal mehr aus seinen Kontakten zu Chemikern der BASF ergeben, denen er gewissermaßen zuarbeitete, indem er etliche der in Ludwigshafen produzierten polyhydroxylierten Anthrachinon- und "Oxyketon"-Derivate genauestens analysierte und ihre Struktur aufklärte. Sein unmittelbarer Ansprechpartner bei der BASF war in diesem Falle weder Caro noch laser noch Brunck, sondern der junge, aus dem elsässischen Textilzentrum Mülhausen stammende René Bohn (1862-1922), der vor allem als Entdecker des Indanthrens in die Geschichte der Farbstoffchemie eingegangen ist. Bohn war ein leidenschaftlicher Experimentator, der beim Auffinden neuer, fürberisch wertvoller Farbstoffe mehrfach - und davon zeugt die stattliche Anzahl seiner einschlägigen Patente - eine sehr glückliche Hand bewiesen hatte. An der wissenschaftlichen Auswertung seiner Entdeckungen zeigte er allerdings kein Interesse und überließ diese eher mühselige Arbeit lieber gewissen an Farbstoffchemie interessierten Hochschulchemikern, namentlich dem in Graz wirkenden Roland Scholl (1865-1945) und dem damals schon in Genf lehrenden Graebe. Obwohl sich die Zusammenarbeit zwischen Graebe und Bohn nach außen nur in einer einzigen gemeinsamen Publikation niedergeschlagen hat²⁷⁾, war sie, wie der im zweiten Band dieser Arbeit abgedruckte Briefwechsel zwischen den beiden Chemikern²⁸⁾ und zudem etliche kleine Hinweise in Graebes Abhandlungen erkennen lassen, weitaus intensiver als man bei oberflächlicher Betrachtung zunächst vermuten würde. Ausgangspunkt der Graebe-Bohnschen Gemeinschaftsarbeit war eine wichtige Beobachtung Bohns, der bei dem Versuch, aus dem schwerlöslichen und daher nur schwierig auf der Textilfaser zu fixierenden Alizarinblau eine leichter lösliche Alizarinblau-Sulfonsäure zu gewinnen²⁹⁾, festgestellt hatte, daß hochprozentiges Oleum wider Erwarten nicht sulfonierend, sondern oxidierend auf den Farbstoff gewirkt hatte³⁰⁾. Statt der erhofften Alizarinblau-Sulfonsäure waren völlig neue blaugrüne und grüne Farbstoffe entstanden, die Bohn sich am 19.8.1888 durch ein clever formuliertes Patent schützen ließ: Über Eigenschaften und Zusammensetzung der "Alizarin-grün" bzw. "Alizarinindigblau" genannten Substanzen schwieg sich die Patent-

schrift tunlichst aus, ja man erweckte durch die Wahl des Patenttitels sogar bewußt den Eindruck, als handele es sich um Verbindungen, die in irgendeiner Form Schwefel oder Schwefelsäurereste enthielten. Das war allerdings irreführend, denn in Wirklichkeit hatte die Behandlung mit der hochkonzentrierten Schwefelsäure eine Einführung zusätzlicher Hydroxylgruppen in die benzoiden Kerne des Alizarinblau-Moleküls bewirkt:



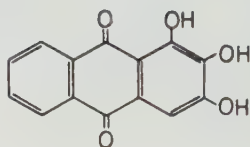
Alizarinblau

Alizarin
vgl. Graebe/Philips (1891c).Alizarinindigblau
vgl. Graebe/Philips (1891c).

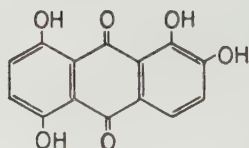
Die Entdeckung dieser färberisch wertvollen Polyhydroxyanthrachinone gab den Bemühungen der BASF-Chemiker und insbesondere denen Bohns eine ganz neue Richtung: Nachdem sich seit 1878 – damals war das Alizarinblau auf den Markt gekommen – in Fachkreisen zunehmend das Gefühl breit gemacht hatte, daß weitere wichtige Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Alizarinfarbstoffe nicht mehr zu erwarten seien, daß man auf diesem Sektor den Höhepunkt sozusagen überschritten habe, eröffneten sich mit Bohns Entdeckung ungeahnte Perspektiven: Das Ende der "Alizarinperiode" war also doch noch nicht gekommen, ganz im Gegenteil! Dank Graebes Analysen konnte man sich 1891 auch schon ein recht klares Bild von der Konstitution der durch die Schwefelsäure-Behandlung entstandenen Farbstoffe machen³¹⁾, wenn auch die exakte Stellung der Hydroxylgruppen noch nicht für alle Verbindungen zweifelsfrei ermittelt war. Oxidations- und

Abbauversuche hatten aber immerhin die Gewißheit gegeben, daß die Hydroxylierung des Alizarinblaus in keinem einzigen Fall im heteroaromatischen Pyridinring des Moleküls stattgefunden hatte³²⁾; die Hydroxylgruppen waren vielmehr alle in das Anthrachinon-Grundgerüst eingetreten. Diese Erkenntnis hatte wiederum zur Folge, daß sich das allgemeine Interesse nunmehr deutlich der Untersuchung mehrfach hydroxylierter Anthrachinonderivate zuwandte³³⁾, unter denen sich in der Tat etliche Beizenfarbstoffe mit hervorragenden färberischen Qualitäten finden ließen, z.B.

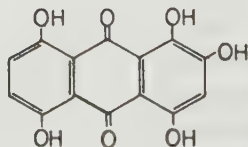
Anthracenbraun
(Anthrakgallol; 1,2,3-Trihydroxy-anthrachinon)



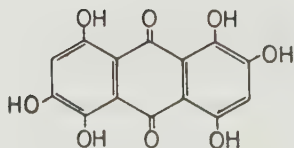
Alizarinbordeaux
(Chinalizarin; 1,2,5,8-Tetrahydroxy-anthrachinon)



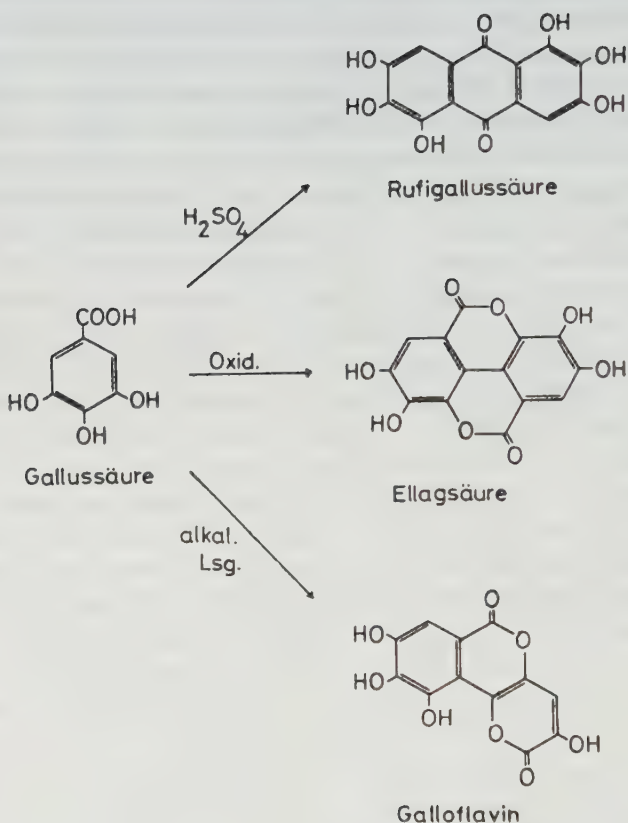
Alizarincyanin
(1,2,4,5,7,8-Pentahydroxy-anthrachinon)



Anthracenblau
(1,2,4,5,6,8-Hexahydroxy-anthrachinon)

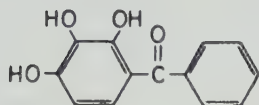


In einigen Fällen hatte Bohn nun mit recht gutem Erfolg probiert, die begehrten Polyhydroxyanthrachinon-Derivate auf einem etwas eleganteren Wege darzustellen, d.h. nicht mehr durch Hydroxylierung eines schon fertig vorgebildeten Anthrachinon-Moleküls, sondern durch gezielte Kernsynthese der jeweils gewünschten Verbindung. Die Methode der Wahl bestand natürlich darin, die gerade in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts in verschiedensten Varianten entdeckten Kondensationsreaktionen zu bemühen. Besonders viel versprach sich Bohn von jenen Umsetzungen, bei denen er beliebig hydroxylierte aromatische Carbonsäuren mit Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure) zu polyhydroxylierten Anthrachinonen kondensierte. Vor diesem Hintergrund wird nun auch verständlich, warum sich Graebe seit 1887 mit Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Gallussäure beschäftigte! Daß diese Arbeiten in enger Kooperation mit der BASF, insbesondere mit René Bohn, unternommen worden waren, ergibt sich speziell aus Graebes Publikationen über die Bildungsreaktionen zweier gelber, aus Gallussäure gewonnener und bei der BASF produzierter Beizenfarbstoffe: Die Rede ist von seinen Versuchen, die Synthese und die Struktur des von Bohn hergestellten "Galloflavins"³⁴⁾ sowie des ebenfalls von diesem erhaltenen "Benzoingelbs"³⁵⁾ aufzuklären. Auch seine Arbeit über die im Pflanzenreich als Begleiter der Gallussäure weit verbreitete, zeitweise ebenfalls als gelbfärbender Beizenfarbstoff benutzte "Ellagsäure"³⁶⁾ – der Name dieser erstmals aus Galläpfeln isolierten Säure leitet sich davon ab, daß man das Wort "Galle" umkehrte und so zu "Ellag" gelangte – wäre in diesem Zusammenhang zu nennen. Während es Graebe im Jahre 1903 als erstem glückte, die richtige Strukturformel der "Ellagsäure" anzugeben, tat er sich mit der Strukturaufklärung des "Galloflavins", die erst 1936 (!) abgeschlossen wurde³⁷⁾, sehr viel schwerer, weil er bei allen seinen Überlegungen von einer falschen Summenformel dieser Verbindung ausgegangen war. Die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen färberisch wertvollen Oxidationsprodukten der Gallussäure, mit denen sich Graebe im Laufe seines Lebens beschäftigte, soll das folgende Schema verdeutlichen:

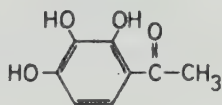


Von den eben aufgeführten Untersuchungen leiteten sich auch Graebes Studien über die sog. "Oxyketonfarbstoffe"³⁸⁾ ab, die, wie schon gesagt, selber zwar keine Anthrachinonderivate waren, aber dennoch sehr ähnliche Eigenschaften wie diese besaßen. Die fundamentale Theorie, welcher diese Farbstoffklasse ihre Existenz verdankte, fußte abermals auf einer Beobachtung René Bohns, der bemerkt hatte, daß schon einfache Ketone, sofern sie löslich waren und mindestens zwei Hydroxylgruppen enthielten, hervorragende Beizenfarbstoffe abgaben. Aus dieser Erkenntnis, die als bemerkenswerter Versuch interpretiert werden muß, so etwas wie eine allgemeingültige "Theorie der Beizenfärbung"³⁹⁾ aufzustellen, resultierte eine Reihe von Arbeiten, welche im wesentlichen die Dar-

stellung von geeignet substituierten Aceto- und Benzophenonderivaten zum Ziel hatten⁴⁰⁾. Zur Synthese dieser sozusagen auf dem Papier konstruierten Beizenfarbstoffe bediente man sich wiederum der präparativ so wichtigen Kondensationsreaktionen und stellte die gewünschten Verbindungen her, indem man Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol) mit aliphatischen oder aromatischen (Hydroxy)-Carbonsäuren umsetzte. Dabei erhielt Bohn, dessen Anteil an diesen Darstellungen lediglich aus den einschlägigen Patentschriften hervorgeht, z.B. Verbindungen wie



oder



"Alizarin gelb A"
(2,3,4-Trihydroxybenzophenon)

"Alizarin gelb C"
(2,3,4-Trihydroxyacetophenon),

deren Analyse und Strukturaufklärung er aber Graebes bewährten Händen überließ⁴¹⁾.

Als Resümee des vorigen Kapitels, bei dem aus systematischen Gründen häufig schon auf Untersuchungen verwiesen werden mußte, die erst in der Genfer Zeit entstanden waren, ergibt sich sehr klar, daß Graebe eine beträchtliche Zahl von Experimentalarbeiten ganz unmittelbar im Interesse und im Auftrag der Farbstoffindustrie angefertigt hatte. Diesen Sachverhalt wollen wir schon an dieser Stelle ausdrücklich betonen; eine späteres Kapitel, in dem die Formen der Kooperation zwischen Graebe und der Teerfarbenindustrie noch einmal zusammenfassend dargestellt werden, liefert uns dann eine Gelegenheit, diesen Aspekt in größere Zusammenhänge einzubetten.

15.2. Bemühungen um einen Wiedereinstieg in die Professorenlaufbahn

Graebe hatte im Winter 1877/78 nicht nur den Anschluß an die aktuelle Forschung gefunden, sondern zugleich auch den Wiedereinstieg in seine akademische Lehrtätigkeit geschafft, und das, obwohl er sein Königsberger Ordinariat seit März 1877 ja offiziell quittierte hatte (Abb. 52). In Zürich bot sich ihm insofern eine günstige Gelegenheit an seine zeitweilig unterbrochene Hochschulkarriere anzuknüpfen, als sein schwerkranker Freund und Kollege Wilhelm

Weith ausgerechnet im Wintersemester 1877/78 aus Gesundheitsgründen von allen Lehrverpflichtungen suspendiert werden mußte; von offizieller Seite ging man daher mit großer Bereitwilligkeit auf Graebes Anerbieten ein, Weiths Vorlesungen an der Universität Zürich bis zu dessen Genesung vertretungsweise zu übernehmen. Glücklicherweise, daß seine Lehrveranstaltungen von einer stattlichen Hörerzahl besucht wurden, schrieb er an Caro:

"Ich befinde mich hier leidlich wohl & lese vor 60-70 Zuhörern aromatische Verbindungen. Mit dem zweiten Colleg (künstliche Farbstoffe) wurde es verbummelt; ich werde dasselbe nächsten Sommer lesen, was vielleicht noch besser ist, ich kann mich besser vorbereiten. ..." ⁽⁴²⁾

Auch am Eidgenössischen Polytechnikum, der späteren ETH Zürich, hielt Graebe Vorlesungen: Im Veranstaltungsprogramm für das Sommersemester 1878 zeigte Graebe dreistündig "Unorganische Chemie für Mechaniker und Maschinenbauer" an und zweistündig "Künstliche & organische Farbstoffe" ⁽⁴³⁾. Mit der Vorbereitung der zuletzt genannten Lehrveranstaltung gab er sich besondere Mühe und setzte sich eigens mit Heinrich Caro in Mannheim ⁽⁴⁴⁾ und Robert Bindschedler in Basel in Verbindung, um seinen Studenten Informationen über den neuesten Stand der Farbstofffabrikation präsentieren zu können. In dem Bemühen, möglichst auch an technische Zeichnungen und aktuelle Zahlenangaben über den Umfang der Produktion sowie an Preisstatistiken zu gelangen, schrieb er:

"Nächste[n] Sommer werde ich Theerfarbstoffe lesen & in Ludwigshafen so viel wie möglich herauschlagen. Bindschedler hat mir sofort angeboten auch seine Fabrik genau zu studieren. Vielleicht schreibe ich dann ein kleines Buch über die organischen Farben. Ich muß sehen, daß ich die Mannheimer am Ehrgeiz packe & sie mir vielleicht Zeichnungen ihrer Apparate liefern." ⁽⁴⁵⁾

Auch über Pläne, ein Lehrbuch zu verfassen, sprach er, wie im obigen Zitat bereits anklang, in dieser Zeit des öfteren:

"Ich plane eben die Vorbereitung eines Lehrbuchs & zwar entweder allgemein über aromatische Verbindungen mit besonderer Berücksichtigung der Industrie oder nur über die Theerfarben. Vor dem ersteren Thema schrecke ich noch etwas zurück; es ist zu groß." ⁽⁴⁶⁾

Die hier so großartig und zuversichtlich angekündigten Pläne einer Buchveröffentlichung setzte er zwar nie in die Tat um, obwohl gerade damals sicherlich ein Bedarf an einem speziellen Lehrbuch über die gesamte Chemie der synthetischen Farbstoffe bestanden hätte. Diese "Marktlücke" schloß erst das schnell zum Standardwerk avancierte Buch des Graebe-Schülers Gustav Schultz (1851-1928) ⁽⁴⁷⁾, dessen "Chemie des Steinkohlentheers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe" im Jahre 1882 in erster Auflage erschien.

Wie man sieht, hatte Graebe im Winter 1877/78 schließlich doch zu jener Lebensweise gefunden, die ihm sein Vater schon zwei Jahre früher vorgeschlagen hatte⁴⁸⁾: Er lebte so gut wie ausschließlich von seinem Vermögen - die Hörergelder, die ihm seine Züricher Vorlesungen einbrachten, dürften eher so etwas wie ein Taschengeld gewesen sein - und erlaubte sich auch ansonsten ganz den Arbeitsstil eines ungebundenen und unabhängigen Privatgelehrten. Während er selbst sich zumindest 1877 noch keinerlei Gedanken über die Gestaltung seiner ferneren Zukunft zu machen schien, bereitete dieses Problem zumindest seinen Freunden doch einiges Kopfzerbrechen: Sein ehemaliger, nunmehr in München wirkender Lehrer Adolf Baeyer versuchte, ihm größere Chancen bei zukünftigen Berufungsverhandlungen zu verschaffen, indem er veranlaßte, daß Graebe am 15.6.1878 zum korrespondierenden Mitglied der mathematisch-physikalischen Klasse der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften gewählt wurde⁴⁹⁾. Unterdessen eruierte Caro in einem Gespräch mit dem Physiker Georg Quincke (1834-1924), ob man Graebe nicht zu einem Ruf an die Universität Heidelberg verhelfen könne⁵⁰⁾; Victor Meyer sondierte derweil, wie Graebes Aussichten bei einer Bewerbung am "Istituto superiore" in Florenz ständen⁵¹⁾, wo eine laut Meyer "rechte Reconvalenscentenstelle" frei geworden war. Seine hilfsbereiten Freunde überlegten auch, ob der vakante Chemie-Lehrstuhl an der Universität Münster nicht für Graebe in Betracht käme, doch rechnete man in diesem Falle offensichtlich damit, daß Graebe bei Berufungsverhandlungen in Preußen einen schweren Stand haben könnte:

"Es ist freilich möglich, daß man ihn in Preussen, weil er K. [Königsberg] quittiert hat, nicht wieder anstellen will."⁵³⁾

Diese Bedenken waren in der Tat gerechtfertigt, da man es Graebe im Preussischen Kultusministerium bis auf weiteres nicht verzieh, daß er die Entscheidung, sein Ordinariat in Königsberg aufzugeben, bis März 1877 hinausgezögert hatte und einer klaren Stellungnahme fast ein halbes Jahr lang immer wieder ausgewichen war. Im Mai 1878 eröffnete sich aber eine ganz neue Möglichkeit: an der Universität Genf war der Lehrstuhl des von seinem Amt zurückgetretenen Chemikers Charles Marignac (1817-1894) zu besetzen. Zwar war ein Ruf nach Genf zunächst nur an Victor Meyer ergangen, doch da dieser seine Stellung in Zürich nicht aufgeben wollte und als "Ersatzkandidaten" sofort Graebe vorschlug, hatte die solchermaßen ausgesprochene Empfehlung einiges Gewicht:

"Ich weiß nicht, ob Sie von der Genfer Affaire wissen, resp. ob Gräbe Ihnen davon geschrieben hat; ich erhielt vor einiger Zeit eine Anfrage, ob ich nicht die Marignac'sche Stelle übernehmen wolle; ich lehnte dies zwar ab, schlug aber vor, Gräbe zu berufen und es hat ganz den Anschein, als ob die Sache wer-

den würde. Er war nämlich drüben, und es hat ihm sehr gut gefallen, vielleicht ist er schon im Winter dort Professor. Er bekommt jedenfalls ein famoses Laboratorium. -"54)

Dank dieser persönlichen Protektion war Graebe bei den Berufungsverhandlungen also in die engere Wahl gezogen worden; er selbst stand der Entwicklung der Dinge dabei keineswegs ablehnend gegenüber, denn eine im Frühsommer 1878 unternommene Reise hatte ihn davon überzeugt, daß die Gegebenheiten in Genf jedenfalls einen erfreulichen und vielversprechenden Eindruck machten:

"Mir hat Genf gut gefallen. Das Laboratorium wird prächtig (2) nur ist die Verteilung der Fächer & der Räume eine wunderbare oder geradezu komische Manier, der frühere Assistent von Carl Vogt erhält eine große Abtheilung für physiologische Chemie & die analytische Chemie. Der eigentliche Professor der Chemie ein viel kleineres Laboratorium für organische Chemie. Außerdem soll er die Mineralogie übernehmen. Ferner soll noch ein Professor für technische Chemie angestellt werden. Es ist nicht unmöglich, daß ich hingehe; es würde mich reizen das neue Institut für organische Chemie einzurichten. Vorläufig war aber die Reise nur eine Rekognisirung; ob ich den Ruf erhalte, kann ich nicht beurtheilen, es spielt bei diesen Stellen immer viel Politik mit. Freilich würde mir das Französisch einige Arbeit machen. Das neue Laboratorium wird aber erst in einem Jahr fertig & bis dahin hätte ich Zeit (2) wesentlich Sprachstudien zu machen."55)

16. Professur in Genf (Herbst 1878 - Herbst 1906)

Im Zusammenhang mit Graebes Berufung an die Universität Genf, die ihm im September 1878 definitiv mitgeteilt wurde, drängt sich die Frage auf, aus welchen Gründen man ausgerechnet ihn, einen Reichsdeutschen, an eine in der französischen Schweiz gelegene Universität holte. Gab es keinen qualifizierten deutschschweizerischen oder gar Genfer Nachwuchs, auf den man hätte zurückgreifen können? Ging es darum, den berühmten "Erfinder der Alizarinsynthese" für Genf zu gewinnen? Oder sollte man gar ganz bewußt einen deutschen Wissenschaftler berufen haben - eine solche Hochschulpolitik war besonders in der deutschsprachigen Schweiz im 19. Jahrhundert keine Seltenheit¹⁾ -, um durch diesen Schnachzug möglicherweise die naturwissenschaftliche Fakultät in Genf vom Aufschwung der deutschen Industrie und Hochschulwissenschaft profitieren zu lassen?

Fragen wie diese können nur vor dem Hintergrund der allgemeinen Entwicklung der Universität Genf im 19. Jahrhundert beantwortet werden, weshalb einige Worte zu diesem Punkt gestattet sein mögen, bevor Graebes weiterer Werdegang im Detail geschildert wird. Ein Streiflicht auf die Struktur des damaligen Hochschulunterrichtes in Genf wird zugleich verständlich machen, mit welchen Erwartungen und Anforderungen Graebe dort konfrontiert wurde und verdeutli-

chen, weshalb er, der selber an deutschen Universitäten studiert und seine Hochschulkarriere begonnen hatte, also von seinem eigenen beruflichen Werdegang ganz in der spezifisch deutschen Universitätstradition stand, auf Dauer mit dem Genfer Universitätssystem wenig glücklich wurde, ein Umstand, der maßgeblich dazu beitrug, daß er sich bereits 65-jährig, vor der in Genf üblichen Altersgrenze, emeritieren ließ.

16.1. Die Genfer Universitätsreform

Im Zuge der in der Schweiz seit Mitte des 19. Jahrhunderts allenthalben spürbaren Demokratisierungstendenzen war 1870 in Genf die "Radikale Partei" an die Macht gekommen²⁾, deren liberale Politik sich unter anderem sehr bald in Form einer Umstrukturierung der schon seit der Reformationszeit bestehenden Genfer "Académie"³⁾ bemerkbar machte. Durch ein neues, im Oktober 1872 erlassenes Hochschulgesetz⁴⁾ wurden die wesentlichen Voraussetzungen geschaffen, die die Entwicklung der bis zu diesem Zeitpunkt eher schulumäßig-straft organisierten, stark vom Calvinismus geprägten "Académie" zu einer mit mehr akademischer Freiheit ausgestatteten "véritable université" ermöglichten. Maßgebliche Anstöße hatten diese Reformbemühungen durch den namhaften Liebig-Schüler Carl Vogt erhalten, der nach der gescheiterten Achtundvierziger Revolution als politischer Flüchtling nach Genf gekommen war, dort 1852 Professor für Geologie, später für Zoologie, wurde und sich schon sehr bald als engagierter Reformpolitiker auf der Seite der "Radikalen Partei" profilierte. Vogt hatte sich immer wieder nachdrücklich dafür eingesetzt, die Genfer "Académie" nach dem Vorbild deutscher Universitäten umzugestalten⁵⁾, vor allem aber das Humboldtsche Prinzip der universitären Selbstverwaltung sowie das der Lehrfreiheit zu verwirklichen und auf eine enge Verzahnung von Forschung und Lehre hinzuwirken. In diesen Forderungen wurde er von der "Radikalen Partei" unterstützt, namentlich von Antoine Carteret (1813-1889), dem Leiter des Genfer Erziehungsdepartements. Dieser war wie Vogt der Meinung, daß die "Académie" für den flächenmäßig kleinen Kanton, der weder Industrie noch Bodenschätze besaß, ein ungeheures ökonomisches Potential darstelle, das es bestmöglich zu nutzen galt. Durch eine Vielzahl von Maßnahmen - sie wurden in dem bereits erwähnten Unterrichts-gesetz von 1872 verankert und 1886 durch eine Gesetzesnovelle neu festgeschrieben⁶⁾ -, wurde Schritt für Schritt darauf hingearbeitet, die Genfer "Académie" nicht nur für einheimische, d.h. genferische und aus anderen Schweizer Kantonen stammende, sondern gerade auch für ausländische Studenten

zu einer attraktiven Ausbildungsstätte zu machen, die einem Vergleich mit anderen europäischen Universitäten ohne weiteres standhalten konnte. Der Katalog von Maßnahmen betraf zum einen Umgestaltungen grundsätzlicher Art, zum anderen gezielte institutionelle Reformen innerhalb der einzelnen Fakultäten. Dazu einige Bemerkungen:

1. Den Verantwortlichen im Genfer Unterrichtsdepartement war es ein zentrales Anliegen, den bisher ausschließlich auf die Vermittlung theoretischer Kenntnisse ausgerichteten Unterricht in der naturwissenschaftlichen Fakultät durch eine praxisnähere Ausbildung zu ersetzen. Vor allem sollte den Studenten die Möglichkeit gegeben werden, im Sinne der Liebigschen Vorstellungen eines zeitgemäßen naturwissenschaftlichen Unterrichtes selber experimentell im Labor zu arbeiten⁷⁾. Durch Errichtung entsprechender Unterrichtslaboratorien (1876: Ecole de Médecine; 1879: Ecole de Chimie), deren Unterhaltskosten ein eigens eingerichteter Etat sicherstellte⁸⁾, wurden dafür die ersten Voraussetzungen geschaffen. Auf den Bau der Ecole de Chimie wird weiter unten noch zurückzukommen sein, da Graebe an deren Planung und Gestaltung maßgeblichen Anteil hatte.

2. Das Lehrangebot wurde erweitert und der zunehmenden Differenzierung innerhalb jeder einzelnen wissenschaftlichen Disziplin angepaßt. So wurden die seit 1825 bestehenden vier Fakultäten Evangelische Theologie (théologie protestante), Philologie (lettres), Recht (droit) und Naturwissenschaften (sciences) im Jahre 1873 um eine fünfte, medizinische, erweitert, ein Schritt, der zugleich den äußeren Anlaß lieferte, der bisherigen "Académie" nominell den Status einer Universität zu verleihen. Dem immer umfassender werdenden fachlichen Spektrum wurde aber auch innerhalb jedes einzelnen Fachbereiches Rechnung getragen, was am Beispiel der Chemie verdeutlicht werden soll: Hatte Graebes Amtsvorgänger Marignac noch das Gesamtgebiet der Chemie einschließlich der Mineralogie zu vertreten, so wurde bei der Neubesetzung seines Lehrstuhles eine Aufgabenteilung vorgenommen, derart, daß Dennys Monnier (1834-1898), der ehemalige Assistent Carl Vogts, seit 1876 die analytische, physiologische und pharmazeutische Chemie, Carl Graebe seit Herbst 1878 die anorganische, organische und technische Chemie und Charles Soret (1854-1904) mit Beginn des Jahres 1879 die Mineralogie übernahm. So waren Ende der siebziger Jahre in Genf aus dem bislang einzigen Chemie-Lehrstuhl Marignacs deren drei geworden, wobei schon im Namen der neugeschaffenen Ordinariate angedeutet wurde, daß Marignacs Aufgabenbereich nicht nur aufgeteilt, sondern auch neue Lehrverpflichtungen - z.B. die Vertretung der technischen Chemie - integriert werden sollten. 1892, nur wenige Jahre später, errichtete man einen eigenständigen Lehrstuhl für das

Fach "Chimie théorique et technique", so daß Graebe fortan nur noch die anorganische und organische Chemie zu vertreten hatte. Die zunehmende Differenzierung des Lehrangebotes fand ihren sichtbarsten Ausdruck in der zahlenmäßigen Entwicklung des akademischen Lehrkörpers: Hatte die Genfer Universität 1872 nur sechszwanzig Professoren, so waren es 1876 schon vierundfünfzig⁹⁾! Da mit dem Unterrichtsgesetz von 1872 erstmals auch die Privatdozentur – ein deutlich dem deutschen Universitätssystem entlehnter Status – zugelassen war¹⁰⁾, standen den eigentlichen Ordinarien eine Reihe von Extraordinarien und Privatdozenten zur Seite, die das Lehrpersonal zahlenmäßig aufstockten, ohne dem Staat nennenswerte Kosten zu verursachen.

3. In Genf versuchte man nicht nur durch Aktualisierung des Lehrangebotes und durch Vergrößerung des Lehrkörpers den Erfordernissen der Zeit zu begegnen, sondern auch durch Schaffung neuer Studienabschlüsse. Konnte man bis 1886 in der naturwissenschaftlichen Fakultät mit dem etwa einem heutigen Vordiplom äquivalenten "Baccalauréat", und darauf aufbauend mit der "Licence" oder der Promotion abschließen, so wurde – lange bevor sich im Deutschen Reich entsprechende Regelungen durchsetzten – den Chemie-Studenten z.B. die Möglichkeit gegeben, die Universität als "Diplom-Chemiker" (seit 1886)¹¹⁾, als "Diplom-Pharmazeut" (seit 1888)¹²⁾ oder aber als "Chemie-Ingenieur" (seit 1912)¹³⁾ zu verlassen. Alle Studiengänge waren hinsichtlich Studiendauer, zu belegender Lehrveranstaltungen und abzuleistender Zwischenexamina genauestens reglementiert.

4. Nach dem Vorbild der an deutschen Universitäten üblichen Selbstverwaltung wurde nun auch an der Universität Genf der soete Wechsel in Rektorat, Vize-Rektorat und Dekanat eingeführt. Alle zwei Jahre wurden diese Ämter von einem anderen Hochschullehrer wahrgenommen¹⁴⁾, so daß es keineswegs eine besondere Ehrenbezeichnung, sondern nichts anderes als die Konsequenz des turnusmäßigen Wechsels war, als Graebe in den Jahren 1886–1888 Vize-Rektor und in den Jahren 1888–1890 Rektor der Universität Genf wurde. Froh, von dieser zusätzlichen Verpflichtung wieder entbunden zu werden, schrieb er im Frühjahr 1890:

"Mitte Juli gebe ich mein zweijähriges Rektorat ab und habe dann auch wieder mehr Freiheit im Reisen. Diese beiden Jahre waren für mich eine tüchtige Schule im Französischen; da ich es ja schon leidlich sprach, aber weniger Gelegenheit zum Schreiben hatte."¹⁵⁾

Die Selbstverwaltung der Universität Genf fand aber ihre Grenzen in der kantonalen Administration, welche die Hochschule der Hoheit des jeweiligen Erziehungsdepartements unterstellte. Anders als an deutschen Hochschulen waren die Professoren in der Wahl des von ihnen vorgetragenen Unterrichtspensums nicht

ganz frei, sondern an vom Erziehungsdepartement herausgegebene Lehrpläne gebunden (Abb. 71). Diese "Règlements" galten gleichermaßen für die Studenten, die ihren Studienweg – insbesondere den Besuch der vorgeschriebenen Pflichtveranstaltungen – vor der Meldung zum Abschlussexamen schon damals explizit nachweisen mußten¹⁶⁾. Die von Carl Vogt und seinen Parteifreunden angestrebte Liberalisierung des zuvor schulmäßigen Lehrbetriebes konnte sich also nur insoweit durchsetzen, als nunmehr keine strikte Reihenfolge bei der Wahl der Kurse einzuhalten war; ferner bestand fortan die Möglichkeit, bei Professoren der eigenen Wahl zu studieren und Lehrveranstaltungen zu besuchen, die nicht unmittelbar zum vorgesehenen Studienprogramm gehörten.

5. Es war eine folgerichtige Konsequenz der liberalen Politik der "Radikalen Partei", daß die Genfer Hochschule mit dem Jahre 1872 auch den Frauen offiziell ihre Tore öffnete¹⁷⁾. Dadurch wurde Genf für viele weibliche Studierende attraktiv, insbesondere für Russinnen und Deutsche, denen in ihrer Heimat das Recht auf eine eigene akademische Ausbildung noch für weitere dreißig bis vierzig Jahre verweigert wurde. An mehreren Briefen Graebes wird deutlich, wie ungewohnt es für ihn gewesen sein mußte, nun auch Chemikerinnen auszubilden. Gleichzeitig spiegeln einige in Graebes Nachlaß zu findende Schreiben ehemaliger Schülerinnen aber auch wider, welche große Schwierigkeiten diesen Frauen entgegenstanden, wenn sie nach abgeschlossenem Hochschulstudium im Berufsleben Fuß zu fassen suchten. So wandte sich die Graebe-Schülerin Melanie Rozenband zum Beispiel mit folgender Bitte an ihren ehemaligen Lehrer:

"Geehrter Herr Professor, Sie werden mir nicht Übel [sic!] nehmen, wenn ich mich an Sie wende, als Ihre ehemalige Schülerin. Namentlich wollte ich Sie bitten, geehrter Herr Professor, mich an irgend eine [sic!] chemische Fabrik zu empfehlen, da ich schon seit Juli ohne Posten bin und seit der Zeit, trotz allen [sic!] Bemühungen nichts finden kann. In der französischen chemischen Industrie ist ein grosses Stillstehen und deshalb ist es so schwer eine Stelle als Chemiker zu bekommen. Ich war zwei Jahre im Laboratorium beschäftigt, zuerst für wissenschaftliche Untersuchungen, und letzters in einer Fabrik für Gerbstoffe. Leider die Geschäfte gingen schlecht und es bildete sich eine anonyme Gesellschaft welche die Zahl der Beamten verminderte und ich musste das Laboratorium auch verlassen. Von der Zeit an, d.h. vom Juli [] kann ich keine Stelle finden. Ich dachte, dass, vielleicht, mit Ihrer Empfehlung, werde ich eher in der Schweiz oder in Deutschland etwas finden. Ich möchte aber sehr gern wissenschaftlich arbeiten und ich würde Ihnen sehr verbunden [sic!] sein, geehrter Herr Professor, wenn Sie mich auf ein oder zwei Semester als Ihre Privat Assistentin nehmen wollten. Als Studentin konnte ich nicht mehr unter Ihrer Leitung arbeiten, vielleicht [sic!], jetzt, wo ich schon in Paris zwei Jahre praktisch gearbeitet habe, werden Sie etwas nachsichtiger auf die Frauenarbeit sehen. ... Hochachtungsvoll, Melanie Rozenband"¹⁸⁾

Nach der im letzten Satz dieses Briefes enthaltenen Anspielung scheint es so, als habe auch Graebe zu jenen Professoren gehört, die dem Chemiestudium einer Frau mit einiger Skepsis gegenüber standen. Seine Vorbehalte gingen aber offensichtlich nicht so weit, daß er ehemaligen Schülerinnen jegliche Hilfe bei der Stellensuche verweigert hätte. Wie aus dem nachfolgend wiedergegebenen Brief hervorgeht, versuchte Graebe durchaus, die Wege seiner Elevinnen durch entsprechende Empfehlungsschreiben so weit wie möglich zu ebnen. Mit einem derartigen Anliegen hatte sich Graebe anscheinend an seinen, ihm aus der Heidelberger Studienzeit persönlich bekannten Kollegen Wladimir Markownikow (1838-1904) gewandt, worauf ihm dieser antwortete:

"Hochgeehrtester Herr, ... Ich habe nicht sogleich auf Ihren Brief geantwortet, da ich erst die Ankunft der Frl. Thomina abwarten wollte; nachdem Sie [sic!] aber angekommen war [1] ist es zuerst nöthig gewesen [1] ihr das [sic!] Erlaubniss zu verschaffen sich in Moskau aufzuhalten. Jetzt ist dass [sic!] in Ordnung, aber Sie [sic!] hat noch keine bestimmte Beschäftigung gefunden. Schon bei unserem ersten Zusammenkommen musste ich sie entzaubern. Sie ist direct aus einer kleinen Provinzialstadt ins Ausland verreist, deshalb ist ihr Vieles im Leben der grossen Städten [sic!] und unserer Universitäten vollkommen unbekannt geblieben. Ich war genöthigt ihr zu sagen [1] dass sie gänzlich vergessen muss die Chemie studirt zu haben [1] um hier eine Stelle zu erhalten. Weder auf Fabricken [sic!], noch in Universitäten kann Sie, als Frauenzimmer, keine Anstellung finden. Es bleibt ihr nur die Möglichkeit übrig Lehrstunden zu ertheilen, aber in einer Universitätsstadt [sic!] ist die Concurrenz [sic!] von Seiten der Studenten sehr beträchtlich [sic!]. Unsere Studenten nehmen niemals Privatstunden, aber das Ertheilen derselben ist häufig ihr einziges [sic!] Lebensunterhalt. Ich werde mein Möglichstes thun Frl. Thomina Beschäftigung zu verschaffen. Für die erste Zeit habe ich ihr eine kleine Arbeit gegeben, aber hier in Russland sind wir nicht im Stande Privatassistenten zu haben."-19)

Doch zurück zur allgemeinen Reformpolitik an der Universität Genf. Tatsächlich gelang es mit Hilfe des oben kurz angedeuteten Maßnahmenkataloges, innerhalb weniger Jahre die Studentenzahlen in Genf beträchtlich zu steigern. Hervorzuheben ist, daß Genf damals mit einem extrem hohen Anteil an ausländischen Studenten eine wahrhaft internationale Universität war²⁰⁾. Die Zulassungsbeschränkungen und die politischen Repressalien im zaristischen Rußland führten insbesondere zu einem relativ hohen Prozentsatz russischer Studenten. Nennenswert ist ferner der Anteil jener, die aus den mit landeseigenen Universitäten nur mangelhaft ausgestatteten Balkanländern stammten sowie derer, die sich selber dem jüdischen Glauben zurechneten. Auch unter Graebes Studenten und Mitarbeitern waren etliche Juden zu finden; die nachfolgend aufgezählten wurden später besonders bekannt: Chaim Weizmann (1874-1952), der erste Präsident des Staates Israel, war von 1901 bis 1904 Privatdozent an Graebes Institut. Fritz Ullmann, durch die von ihm Begründete und nach ihm benannte "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie" bis heute jedem Chemiker ein Begriff,

hatte von 1893 bis 1906 unter Graebes Ägide gearbeitet und 1895 bei diesem promoviert. Auch Ullmanns nachmalige Ehefrau Irma Goldberg, ebenfalls eine Graebe-Schülerin, war Jüdin. Oscar Hinsberg (1857- 1939), der Entdecker des pharmazeutisch wichtigen Phenacetins, war von 1897 bis 1900 Privatdozent bei Graebe. Jude war auch Siegmund Levy (1857-1892), der für den Laboratoriumsunterricht an Graebes Institut einen eigenen Praktikumsführer für die präparative organische Chemie konzipierte²¹⁾. Typisch jüdische Namen häufen sich ferner unter Graebes weniger berühmt gewordenen Schülern²²⁾.

Nach dem oben Gesagten dürfte deutlich geworden sein, daß die Universität Genf zielstrebig darauf hinarbeitete, durch reformatorische Maßnahmen, die auf verschiedensten Ebenen ansetzten und sich im Bereich der Naturwissenschaften besonders an deutschen Maßstäben orientierten, den Bedürfnissen der Zeit zu entsprechen und gegenüber anderen europäischen Universitäten konkurrenzfähig zu werden. Vor diesem Hintergrund und soll die Frage, warum man 1878 ausgerechnet Graebe nach Genf berief, nochmals aufgegriffen werden: Es läßt sich nachweisen, daß das Genfer "Département de l'Instruction publique" Ende Mai 1878 Erkundigungen über den von Victor Meyer vorgeschlagenen deutschen Chemiker einzuholen begann²³⁾, die nachweislich äußerst positiv ausfielen. So ging von dem Genfer Chemiker Frédéric Reverdin (1849-1931) folgendes Empfehlungsschreiben ein:

"Son nome est associé avec celui de M. Li[e]bermann à une des plus belles conquêtes qui ont été faites depuis bien des années dans le domaine de la chimie; je veux parler de la reproduction artificielle de l'alizarine, matière colorante de la garance; cette découverte qui a eu pour résultat la création d'une industrie considérable a suffi pour donner à M. Graebe une réputation que ses autres travaux n'ont fait qu'augmenter. D'après ce que j'ai entendu dire, M. Graebe possède en outre le don de professeur d'une manière entraînante et claire, aussi suis-je persuadé que l'Université de Genève ferait un excellent choix en lui confiant la chaire de chimie et que le nom du nouveau professeur attirerait de nombreux élèves au futur laboratoire."²⁴⁾

Als die Wahl tatsächlich auf Graebe gefallen war, hatte dieser also abermals von seinem gut klingenden Namen als "Erfinder der Alizarinsynthese" sowie von dem ihm vorausseilenden Ruf, ein ausgezeichneter akademischer Lehrer zu sein, profitiert. Am 6.9.1878 fragte Carteret, der Leiter des Genfer Erziehungsdepartements, bei Graebe an, ob er bereit sei, den Ruf zu den nachfolgend genannten Konditionen anzunehmen:

"Monsieur, j'ai l'honneur de vous informer que le Département de l'Instruction publique a l'intention de proposer au Conseil d'Etat de vous appeler aux fonctions de professeur de Chimie à l'Université. Mais auparavant, il importe que nous soyons d'accord sur les conditions de cette nomination. C'est pourquoi, je viens vous communiquer les propositions du département à cet égard. Vous seriez chargé 1°. de l'enseignement de la chimie organique et de la chimie

RÉPUBLIQUE ET



CANTON DE GENÈVE.

EXTRAIT

DES REGISTRES DU CONSEIL D'ÉTAT

Du 11 Septembre 1878.

Le Conseil d'Etat,

Vu l'article 12. de la Loi sur l'Instruction publique;
 Sur la proposition du Département de l'Instruction
 publique;

Arrête:

1. Monsieur C. Graebe est nommé Professeur de Chimie organique, de Chimie inorganique et de Chimie technologique dans la Faculté des sciences, section des sciences physiques et naturelles, de l'Université de Genève.

2. Il donnera en minimum quatre heures de leçons par semaine pour la Chimie organique et la Chimie inorganique, et deux heures pour la chimie technologique. Toutefois ce dernier enseignement ne commencera qu'avec l'année 1879-1880.

3. Il sera chargé en outre de la direction des laboratoires affectés à ces divers enseignements.

4. Il recevra un traitement annuel de
 Six mille francs

5. Son entrée en fonctions aura lieu le 1^{er}
 Octobre prochain.

Certifié conforme:
 Le Chancelier.

J. P. Petru.

Abb. 68: Graebe wirkte von 1878 bis 1906, also über ein Vierteljahrhundert lang, als Professor für organische, anorganische und technische Chemie in Genf. Seine Bestallungsurkunde verpflichtete ihn dazu, die Grundvorlesung in den genannten Fächern zu halten und auch die jeweils angegliederten Unterrichtslaboratorien zu leiten. Graebe gehörte mit einem Jahresgehalt von 6000 Franken zu den bestbezahltesten Lehrkräften der Universität Genf.
 (Original: Centre de documentation et archives de l'Université de Genève, Signatur 320 b 3)

inorganique, (4 heures par semaine au minimum, pendant les deux semestres); 2°. à partir de l'année 1879-1880, de l'enseignement de la chimie technologique, (2 heures par semaine au minimum, 3 heures au maximum semestre analytique s. extra) 3°. de diriger les laboratoires affectés à les différents enseignements. Enfin, c'est vous qui, pendant la construction du bâtiment de Chimie, seriez appelé à donner aux architectes les directions nécessaires pour l'aménagement de vos laboratoires. D'autre part, vous recevriez un traitement annuel de 6000 francs. Veuillez, je vous prie, me faire savoir, le plutôt possible, si vous acceptez ces propositions et agréez, Monsieur, l'assurance de mes considérations distinguées. Antoine Carteret."²⁵⁾

Auf die in diesem Brief genannten Vertragsbedingungen ging Graebe sofort ein. Demgemäß hatte er in Genf semesterweise abwechselnd vier Wochenstunden organische (bzw. anorganische) Chemie zu lesen, sowie zwei Wochenstunden technische Chemie. Ferner wurde ihm die Leitung des Laboratoriums für Chemie générale (d.h. die Abteilung für anorganische und organische Chemie) übertragen (Abb. 68). Ein eigenes Laboratorium für technische Chemie war zwar seit 1877 geplant, mußte aber erst noch gebaut werden, so daß Graebe Mitglied einer eigens benannten Kommission wurde, die sich mit den erforderlichen Planungs- und Organisationsaufgaben zu befassen hatte²⁶⁾. Dotiert war seine Stelle mit einem Jahresgehalt von 6000 Franken, wobei hervorzuheben ist, daß Graebe mit diesen Bezügen – allgemein wurde die Besoldung der Genfer Professoren in Abhängigkeit von den ihnen obliegenden Aufgaben und den ihnen übertragenen Funktionen individuell festgelegt – nicht nur die gesetzlich vorgesehene Höchstgrenze erreichte, sondern zugleich auch deutlich mehr erhielt als die meisten seiner damaligen Kollegen, zweifellos ein Zeichen der hohen Wertschätzung, die man ihm als akademischem Lehrer schuldig zu sein glaubte²⁷⁾.

16.2. Der Bau der Ecole de Chimie

In dem eben zitierten Brief Carterets wurde auch angesprochen, daß Graebe beim Einrichten des 1878 noch im Bau befindlichen, aus dem Vermögen des "Diamantenherzogs"²⁸⁾ finanzierten, neuen Genfer Universitätslaboratoriums um tatkräftige Hilfe gebeten wurde, eine Aufgabe, die er zu erfüllen versprach:

"Si le Conseil d'Etat accepte ma nomination, j'ai l'intention de visiter les nouveaux laboratoires à Bonn et à Munich avant de venir à Genève."²⁹⁾

Für die Genfer Ecole de Chimie (Abb. 69) diente den Architekten, was Grundriß und Raumaufteilung anbelangte, das Bonner Universitätsinstitut bis in viele Details als Vorbild³⁰⁾. Für Fragen der Inneneinrichtung hatte sich eine aus Victor Meyer, Adolf Baeyer, Carl Vogt, Emile Ador und Frédéric Reverdin zusam-

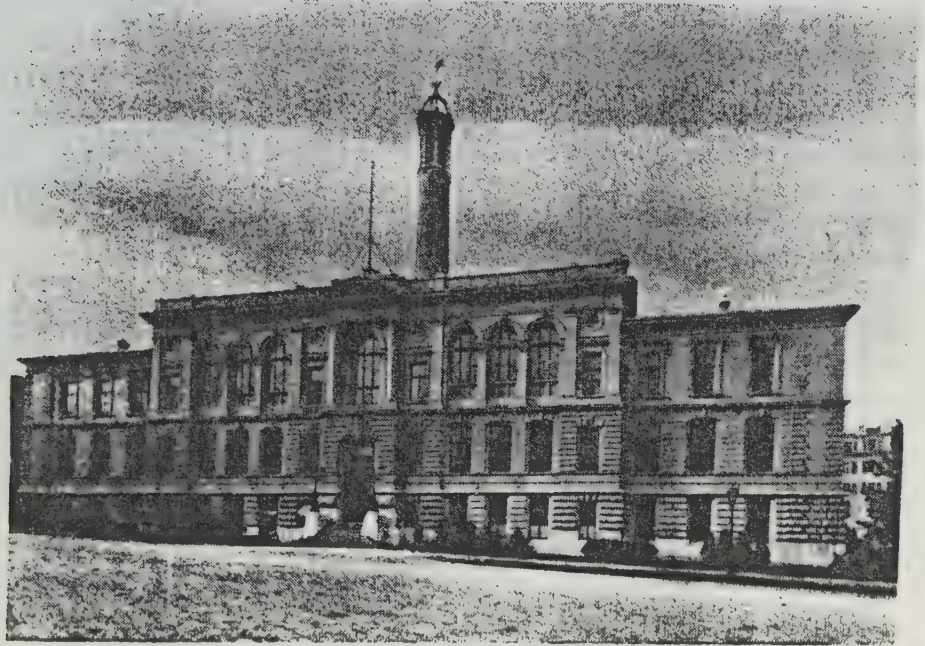


Abb. 69: Graebe konnte 1879 in das neue, modern und großzügig eingerichtete chemische Laboratorium der Universität Genf einziehen. Da man bei Fragen der Inneneinrichtung auch seinen Wünschen Rechnung getragen hatte, war er mit den großartigen Möglichkeiten, die ihm die "Ecole de Chimie" bot, voll und ganz zufrieden. Nur über die Tatsache, daß die Praktikumssäle über drei verschiedene Stockwerke verteilt worden waren, beklagte er sich gelegentlich, erforderte das von ihm doch häufiges Treppensteigen.
(Original: Centre de documentation et archives de l'Université de Genève)

mengesetzte Beraterkommission³¹⁾ gebildet, der Graebe vorstand. Wie Graebe den Aufbau "seines" Institutes nahm, wie sehr ihm daran gelegen war, ein möglichst zweckmäßig ausgestattetes Labor zur Verfügung zu haben, geht aus mehreren Briefen hervor, in denen er erfahrene Freunde aus Wissenschaft und Industrie um Rat und Auskunft bat, etwa was die Installation der Absorptionsstrahlpumpen, Schornsteine, Öfen usw. anbelangte:

"Ich komme nun mit einigen Fragen, wie sich Verschiedenes bewährt hat:

- 1.) Ihre Abzüge sind oben mit Schieferplatten gedeckt. Hat sich hier der Übelstand gezeigt, daß sich große Mengen Wasser condensiren? Ich selbst habe bisher nur in Abzügen gearbeitet, die oben Holz oder Eisenblech hatten. Es wäre mir lieb zu erfahren, ob Sie Ihren Erfahrungen nach Schieferplatten zum Bedecken der Abzüge empfehlen. Hat sich in Ihren Abzügen für Dämpfe die Art der Aufhängung der Fenster bewährt?
- 2.) In Ihrem Auditorium ist ein Perrot'scher Ofen angebracht. Benutzen Sie denselben in den Vorlesungen. Ich beabsichtige den Perrot lieber in meinem Arbeitsraum anzubringen. Kennen Sie Landolt's Einrichtung mit dem überhängenden Schirm über dem Vorlesungstisch; ein solcher ist hier nicht in Gebrauch. Ich kann mir noch keine rechte Idee von dessen Vorzügen vorstellen. Namentlich, da ich keinenfalls Landolt's Art des Experimentirens (s. Landolt's elektrisches Licht nachahmen will.
- 3.) Es handelt sich hier ferner im Augenblick um die Frage, ob es nöthig ist, in das complicirte Netz von Kanälen Thonröhren zu legen oder ob es besser ist, die Abzugscanäle für Dämpfe gut zu cementiren & vielleicht noch mit einem Überstreichen. Ich hoffe Sie nehmen es nicht übel, wenn ich Sie später noch mit Fragen pläge. Die Berufung nach Genf machte sich sehr bemerkbar, daß ich nicht mehr Zeit hatte die Laboratorien alle zu sehen & Ihr Auditorium ist mir immer besonders gerühmt worden. Über das meiste bin ich orientirt, da derselbe Ingenieur, Clauss, die innere Einrichtung macht."³²⁾

Jedenfalls stand Graebe nach der Einweihung des Neubaus, der am 7.10.1871 eingeweiht werden konnte, eine modern und großzügig eingerichtete Arbeitsstätte zur Verfügung.

16.3. Graebes Unterrichtstätigkeit in Genf

Nach damaligen Vorstellungen hatte ein Ordinarius noch (!) kein hochspezialisierter Fachwissenschaftler zu sein; von ihm wurden vielmehr gute Kenntnisse auf allen Teilgebieten der von ihm vertretenen wissenschaftlichen Disziplin erwartet³³⁾. Ganz in diesem Sinne hatte Graebe ausschließlich diejenigen Veranstaltungen zu übernehmen, in denen es um die Vermittlung eines breiten chemischen Basiswissens ging; Vorlesungen über ausgefallene Themen oder Spezialgebiete der Chemie fielen nicht in seinen Aufgabenbereich, sondern waren Sache der Privatdozenten und Extraordinarien. Diese waren es, die das Le-

gebot um Vorlesungen über Einzelaspekte der Chemie, wie z.B. Stereochemie, Chemiegeschichte, Alkaloidchemie, aber auch um Seminarveranstaltungen und Repetitorien für Examenskandidaten bereicherten und dadurch aktualisierten. Sie schlossen damit Lücken, die andernfalls besonders für die fortgeschrittenen Studenten sehr negativ hätten zu Tage treten müssen³⁴⁾.

Graebes Lehrverpflichtungen beschränkten sich im wesentlichen darauf, die zweiseimestrige Grundvorlesung im Fach Chemie zu halten. Diese war nach den in Genf geltenden Studienplänen nicht nur für Chemiker und angehende Chemie-Lehrer gedacht, sondern hatte gleichermaßen den Bedürfnissen von Pharmazeuten und Medizinern gerecht zu werden. Der Zyklus begann jeweils im Wintersemester mit dem Teil "Chimie inorganique", dem sich im darauf folgenden Sommersemester der Teil "Chimie organique" anschloß. Schon ab Sommersemester 1880 hatte Graebe diese Grundvorlesung, für die in seinem Einstellungsvertrag vier Wochenstunden vorgesehen waren (Abb. 68), fünfstündig zu halten, doch wurde gleichzeitig seine ursprünglich zweistündig angesetzte Vorlesung "Chimie technique" auf nur eine Unterrichtsstunde pro Woche reduziert. Graebe maß nach eigenem Bekunden seiner Vorlesungstätigkeit besonders große Bedeutung zu, ja er sah seine Aufgaben in Genf sogar weniger in der Forschung, sondern ganz besonders in der Lehre. In seinen Erinnerungen heißt es zu diesem Punkt:

"Ich habe mich von da an in erster Linie dem Unterrichten und nur in zweiter Linie dem Forschen geweiht. Die Vorlesungen sowohl über anorganische wie organische Chemie waren für mich selbst nie eine Last, jede derselben machte mir selbst Freude. Mein Streben ging vor allem dahin, klar zu sein und auch die Experimente, dem Vorbild Bunsens folgend, möglichst einfach und dadurch leicht verständlich zu machen. ... Anstelle eines Assistenten hatte ich einem Diener die Vorbereitungen übertragen, der aber bei den Versuchen selbst nicht zu helfen brauchte. Die ersten Jahre bereitete mir in Genf die Sprache recht viel Schwierigkeit, doch ich habe es dann überwunden."³⁵⁾

An seiner Grundvorlesung war Graebe, wie auch das obige Zitat verrät, wirklich engagiert, während er die Verpflichtungen, die er vertragsgemäß auch dem Fache "Technische Chemie" gegenüber besaß, als eher lästig und unangenehm empfand:

"Vom nächsten Semester an will ich mich aufs Lesen der Experimentalchemie beschränken & die technische Chemie, die mir eine Plage ist, fallen lassen."³⁶⁾

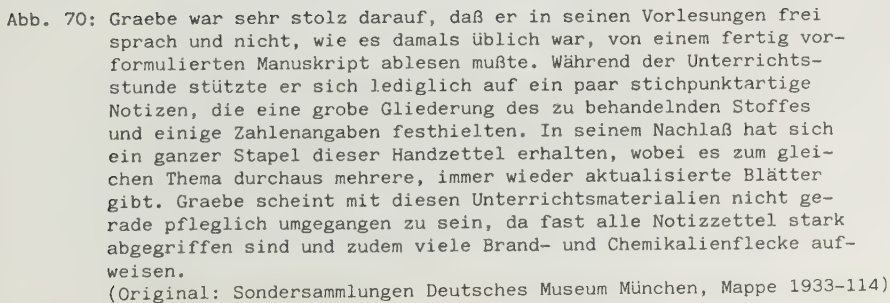
Da er der "Technischen Chemie" nicht besonders viel abgewinnen konnte, setzte er sich auch nicht gerade übereifrig für den Aufbau einer entsprechenden Abteilung am Universitätslaboratorium ein:

"Ich habe freilich vorläufig die Regierung bestimmt das große technische Laboratorium nicht einzurichten, weil es mir zu viel ist, doch soll die Frage Ende des Jahres wieder besprochen werden. ..."³⁷⁾

Genauso stiefmütterlich wie in der Forschung behandelte er die technische Chemie auch in der Lehre, wo er es sich mit seiner Aufgabe insofern relativ leicht machte, als er die entsprechende Vorlesung schlicht zu einer Überausgewählte Kapitel aus der allgemeinen Chemie umfunktionierte: Im Wintersemester trug er über ihm gut vertraute Spezialgebiete aus der organischen Chemie vor, z.B. über "Chemie der Farbstoffe" oder "Chemie der Alkaloide", während er im Sommersemester über Einzelaspekte der anorganischen Chemie las, z.B. über die "Entwicklung der Sodaindustrie"³⁸⁾.

Von Graebes Genfer Vorlesungen (Abb. 70) sind mehrere in verschiedenen Semestern entstandene studentische Mitschriften erhalten³⁹⁾, mit deren Hilfe sich die Entwicklung und zunehmende Differenzierung des von ihm vorgetragenen fachlichen Spektrums minutiös rekonstruieren läßt, da es sich zum Teil um sehr ausführlich ausgearbeitete Skripten handelt. Dennoch gilt es bei der kritischen Würdigung seiner Vorlesungen zu beachten, daß ihm die bereits erwähnten "Règlements" in der Konzeption seiner Lehrveranstaltungen nicht beliebig viel Spielraum ließen. Vergleicht man beispielsweise den Stoffkatalog, den die Studenten nach dem aus dem Jahre 1874 datierenden Reglement zum Bestehen des "Baccalauréats" beherrschen mußten, mit dem Aufbau der Graebeschen Grundvorlesung⁴⁰⁾, so ist festzustellen, daß er sich, was deren Gliederung anbelangte, ganz strikt an den ihm vorgegebenen Lehrplan hielt (Abb. 71). In den Senats- und Fakultätsprotokollen deutet nichts darauf hin, daß er die Existenz der "Règlements" als unzumutbare, mit dem Prinzip der Lehrfreiheit unvereinbare Bevormundung empfunden hätte. Obwohl ihm solche Vorgaben vom deutschen Universitätssystem her ungewohnt und fremd sein mußten, wäre eine solche Protesthaltung auch nicht zu erwarten gewesen, denn den Professoren wurde bei der Ausarbeitung des für ihr Fach jeweils gültigen "Règlements" ein nicht unbeträchtliches Mitbestimmungsrecht zugestanden. Die Rolle des Erziehungsdepartements beschränkte sich im wesentlichen darauf, die von den Hochschullehrern erarbeiteten Lehrpläne zu sanktionieren. Diesen war es auch überlassen, die "Règlements", wenn nötig, zu aktualisieren und die jeweils neuesten Erkenntnisse und Ergebnisse ihrer Wissenschaft zu integrieren, um dann mit entsprechenden Revisionsvorschlägen an das "Département de l'Instruction publique" heranzutreten.

Es gab aber eine Eigenheit des Genfer Universitätssystems, der Graebe mit großen Vorbehalten gegenüberstand: den vielen, vom Unterrichtsgesetz vorgeschriebenen Prüfungen und Examina, die die Studenten am Ende eines jeden Studienjahres öffentlich vor einer aus Professoren und unabhängigen Prüfern bestehenden Kommission abzulegen hatten. Da den Studenten zudem die Möglichkeit geboten wurde, die von ihnen belegten Kurse und Lehrveranstaltungen jeweils



UNIVERSITÉ DE GENÈVE

PROGRAMMES DÉTAILLÉS

DES

EXAMENS

DU

BACCALAURÉAT ÈS SCIENCES

1874



GENÈVE

IMPRIMERIE RAMBOZ ET SCHUCHARDT

1874

Abb. 71: An der Universität Genf gab es im letzten Jahrhundert für jede einzelne Fakultät detaillierte Lehrpläne, die ein Professor beim Aufbau seiner Vorlesungen zu berücksichtigen hatte. Der solchermaßen abgesteckte Stoffkatalog lieferte den Examenskandidaten zugleich eine Richtschnur für die Prüfungsvorbereitungen. Verglichen mit den Verhältnissen an deutschen Universitäten, mußte das immer noch calvinistischen Traditionen verhaftete Genfer Studiensystem auf Graebe also einen merkwürdig verschulten Eindruck machen. (Original: Centre de documentation et archives de l'Université de Genève, Signatur C IIIa 1)

5° CHIMIE

A. Chimie inorganique.

I. *Introduction*. — Corps simples et corps composés. — Combinaison. — Affinité. — Proportions chimiques, équivalents, formules. — Métalloïdes et métaux. — Principes généraux de la nomenclature chimique.

II. *Métalloïdes*. — Oxygène. — Classification et nomenclature des composés oxygénés.

Hydrogène. — Eau.

Soufre. — Acide sulfhydrique. — Sélénium et tellure.

Chlore. — Acide chlorhydrique. — Brome, iode, fluor. — Acide fluorhydrique.

Azote. — Air atmosphérique. — Ammoniaque. — Chlorure et iodure d'azote.

Phosphore. — Hydrogène phosphoré. — Chlorures de phosphore.

Arsenic. — Hydrogène arséniqué. — Sulfures d'arsenic.

Carbone. — Hydrogènes carbonés. Gaz d'éclairage. — Théorie de la combustion et de la flamme. — Sulfure de carbone. — Cyanogène.

Silicium. — Bore. — Combinaisons de ces corps avec le fluor et le chlore.

Composés oxygénés de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, du soufre, du chlore, du carbone, du silicium, du bore.

Bioxyde et bisulfure d'hydrogène.

Répartition des métalloïdes en divers groupes. Caractères généraux de ces groupes. — Atomicité des éléments. — Les divers groupes d'acides. — Basicité des acides.

Sels ammoniacaux. — Fabrication du sel ammoniac. — Théorie de ces sels. Amalgame d'ammonium.

III. *Métaux*. — Propriétés générales. — Classification.

Oxydes métalliques. — Action exercée sur eux par la chaleur, par les corps simples, les acides, l'eau, l'ammoniaque. — Classification des oxydes. — Procédés de préparation. — Étude des principaux oxydes ; potasse, soude, chaux, alumine, oxydes de fer, d'étain, de cuivre, de plomb.

Sulfures métalliques. — Propriétés générales. — Classification. — Préparation. — Sulfures de potassium, de calcium, de fer, de zinc, d'étain, d'antimoine, de plomb, de mercure.

Chlorures métalliques. — Propriétés générales. — Préparation. — Chlorures de sodium, de calcium, de cobalt, d'étain, de mercure, d'argent.

Bromures, iodures, fluorures. — Caractères de ces composés binaires.

Action du carbone, du silicium, du bore sur les métaux. — Fontes et acier.

Alliages métalliques. — Propriétés générales. — Principaux alliages, bronzes, laiton.

Action des métaux sur les corps composés (eau, acides oxygénés, hydracides, ammoniaque).

IV. *Sels*. — Définition. — Propriétés générales. — Neutralité. — Rôle de l'eau dans les sels. — Cristallisation. — Saturation. — Décomposition par le courant de la pile.

Lois de Berthollet ou statique chimique.

Théorie des équivalents. — Loi des proportions définies et des proportions multiples. Principe fondamental des équivalents. — Rapport entre les équivalents des corps simples et ceux des corps composés. — Choix d'une unité. — Choix à faire entre divers nombres multiples les uns des autres pour l'équivalent d'un corps.

Théorie atomique. — Hypothèse fondamentale. — Atomes et molécules. — Fixation des poids atomiques par les densités des corps à l'état gazeux, par les chaleurs spécifiques, par l'isomorphisme.

Carbonates. — Propriétés générales. — Carbonates de potasse, de soude, de chaux, de plomb, de cuivre.

Borates. — Borate de soude.

Silicates. — Chaux hydrauliques. — Verres. — Poteries.

Phosphates. — Divers groupes de ces sels.

Azotates. — Propriétés générales. — Azotates de potasse, de soude, d'argent. — Poudre.

Sulfates. — Propriétés générales. — Sulfates de chaux, de fer, de cuivre, de zinc. — Aluns.

Sulfites. — Hyposulfites.

Chlorate de potasse. — Hypochlorites de potasse, de soude, de chaux.

Chromates de potasse, de plomb.

Manganate et permanganate de potasse.

Stannates. — Tungstates.

B. **Chimie organique.**

I. Introduction. — Composition et propriétés des substances organiques.

Analyse immédiate. — Analyse élémentaire.

Détermination de l'équivalent et du poids moléculaire ; formules brutes et formules rationnelles.

Isomérisie, métamérie, polymérie.

Action de la chaleur et des principaux réactifs sur les substances organiques.

II. Classification. — Carbures d'hydrogène saturés et non saturés et leurs dérivés.

Alcools. — Aldéhydes. — Acétones. — Acides. — Éthers.

Amines. — Amides. — Nitriles.

Combinaisons organo-métalliques.

III. Hydrocarbures simples et leurs principaux dérivés.

Gaz des marais, alcool méthylique, acide formique.

Hydruure d'éthyle, alcool éthylique, éther, aldéhyde, acide acétique, fulminates.

Principaux alcools monoatomiques. — Acides gras. — Paraffine.

Éthylène et ses homologues.

Alcools diatomiques. — Glycol. — Acides dérivés (oxalique, lactique, succinique, malique, tartrique, citrique).

Radicaux trivalents. — Alcools triatomiques. — Glycérine, stéarine, éthers glycériques.

Acroléine. — Acide oléique.

Acétylène.

Alcools polyatomiques et dérivés.

Cyanogène et ses dérivés. — Acide cyanhydrique. — Cyanures simples et doubles. — Acide cyanique. — Sulfocyanures.

Combinaisons aromatiques. — Théorie. — Mode de formation.

Benzine, aniline, phénol et homologues.

Acide benzoïque, hippurique, gallique.

Naphtaline, anthracène et dérivés.

IV. *Principes complexes du règne organique.*

Cellulose. — Pyroxyle. — Matières ulmiques. — Papier.

Amidon. — Dextrine. — Gommés. — Principes gélatineux.

Sucres et principes sucrés. — Glucosides. — Salicine. —

Acide tannique.

Essences. — Camphre. Essences de térébenthine, de citron, d'amandes amères, de cannelle, d'anis, d'ail, de moutarde.

Corps gras. — Savons. — Cire.

Baumes et résines. — Colophane. Benjoin. Succin. —

Caoutchouc. — Gutta percha.

Matières colorantes. — Indigo. Tournesol. Orseille. Garance. Chlorophylle. — Dérivés de l'aniline. — Teinture et impression des couleurs.

Alcalis organiques naturels. — Morphine. Codéine. Quinine. Strychnine. Nicotine. Caféine.

Fermentations, alcoolique, acétique, etc. — Fabrication des boissons alcooliques (vin, cidre, bière).

Matières albuminoïdes. — Albumine, fibrine, caséine. Farines. Gluten. Panification.

Gélatine. — Chondrine. — Glycocolle.

Urée. — Acide urique.

Sang. — Chair musculaire. — Lait. — Bile. — Urine.

Décomposition et putréfaction des matières organiques.

mit einem "Schein" abzuschließen, sofern ihnen an einem solchen Nachweis gelegen war, kam es, daß Graebe zu Semesterbeginn bzw. -ende fast nur noch examinierte⁴¹⁾: Einer Chemieprüfung hatten sich nach den damals geltenden "Règlements" ja nicht nur Chemiker, sondern auch andere Naturwissenschaftler, Pharmazeuten und Mediziner zu unterziehen!⁴²⁾ Wie diese Prüfungen abzuläufen pflegten, ist uns durch einen authentischen Bericht Graebes Überliefert:

"In den ersten Jahren des Unterrichtens waren für mich die Prüfungen ein wichtiges Mittel zu beurteilen, wie weit ich namentlich die Theorien und allgemeinen Gesichtspunkte klar entwickeln konnte. Beim Examinieren war es mein Bestreben, zu ermitteln, wie weit die Kandidaten in ein Verständnis chemischer Anschauungen eingedrungen waren, und weniger, ob sie eine bestimmte Tatsache wußten. Deshalb war ich auch kein Freund von dem in Genf gebräuchlichen System, daß die Kandidaten (Baccalauréat) aus einer größeren Zahl von Fragen, die auf zusammengefaltete Zettel geschrieben waren, eine herauszogen, und zwar eine für anorg. und eine für organische Chemie, und mußte ich daher manches Mal künstlich noch eines oder das andere einschalten. Mit der Zunahme der Studenten waren namentlich die Baccalauréats-Examina am Ende des Sommersemesters in der heißesten Zeit, die oft mehr wie 8 Stunden am Tag einnahmen, sehr ermüdend und bedurfte es die größten Anstrengung um immer gerecht und wohlwollend zu sein. Auch waren es wesentlich Fragen über Examen, die namentlich in den letzten Jahren meines Aufenthalts in Genf, infolge einer schulmäßigen Tendenz mich in manche Zerwürfnisse namentlich mit jüngeren Kollegen führten. Dieselben haben wesentlich dazu beigetragen, daß ich mich immer mehr mit dem Gedanken befreundete, wieder in die Heimat zu ziehen. So reichte ich, als ich das Alter von 65 Jahren erreicht hatte, meine Entlassung ein."⁴³⁾

Eine andere Schilderung stammt aus der Feder Amé Pictets, der seine Doktorprüfung bei Graebe ablegte und darüber berichtete:

"Mon examen fut réparti en trois journées: le 19 novembre, examen oral, le 21, examen écrit, le 22, soutenance de la thèse. A l'examen oral Graebe m'interrogea sur la dissociation, sur les ferrocyanures, sur les chlorhydrines, Wartmann sur l'analyse spectrale et Louis Soret sur les chaleurs spécifiques. ... Aux examens écrits Graebe me donna successivement deux questions: la rosaniline et la fabrication du carbonate de soude. ..."⁴⁴⁾

16.4. Graebes Analysenführer

Obwohl der Unterricht in analytischer Chemie nicht zu Graebes eigentlichen Verpflichtungen gehörte, sondern in Monniers Aufgabenbereich fiel:

"Monnier n'avait en effet pas seulement à instruire les futurs pharmaciens, mais à enseigner l'analyse chimique à tous les étudiants des facultés des Sciences et de Médecine. Ces derniers, en particulier, devaient, suivant une loi ... passer au moins un semestre au laboratoire de chimie analytique, et comme ils étaient toujours extrêmement nombreux, et qu'ils payaient chacun 100 fr. par semestre, il en résultait un casuel des plus considérables pour le professeur."⁴⁵⁾

begann er sich seit 1882 zunehmend auch um die Ausbildung in diesem Sektor zu kümmern:

"Mein Laboratorium ist überfüllt & habe ich den Antrag gestellt noch den großen Saal unten einzurichten. Derselbe soll dann wesentlich für quantitative Analyse benutzt werden. Freilich wird mir dies viel Zeit wegnehmen. Doch habe ich den Gedanken mich nach & nach mehr mit analytischer Chemie zu beschäftigen & vor Allem ein gutes Laboratorium für Analyse zu schaffen."⁴⁶⁾

Welche Beweggründe Graebe veranlaßten, sich in die Lehrbefugnisse seines von ihm übrigens nicht sehr hoch geschätzten Kollegen "hineinzudrängen"⁴⁷⁾, konnte nicht geklärt werden. Die wahrscheinlichste Antwort auf diese Frage dürfte sein, daß Graebe die Ausbildung in analytischer Chemie, um deren fundamentale Bedeutung er als ehemaliger Bunsen-Schüler natürlich in ganz besonderem Maße Bescheid gewußt haben wird, als Teil der von ihm vertretenen "Chimie générale" betrachtete, und sich in diesem Rahmen dafür verantwortlich fühlte. Eine andere Erklärung wäre möglicherweise in dem Faktum zu sehen, daß Graebe durch die Vereinnahmung eines Teils des Analytik-Unterrichtes in den Genuß weiterer Hörrergelder kam. Wie dem auch sei - jedenfalls dürfte Graebes Engagement für die analytische Chemie dem ohnedies etwas gespannten Verhältnis zu seinem Kollegen Monnier nicht gerade förderlich gewesen sein.

Während Graebes Assistenten Siegmund Levy und Fritz Ullmann ein Praktikumsbuch für die präparative organische Chemie zusammenstellten, arbeitete Graebe selbst einen Leitfaden für die quantitative Analyse aus⁴⁸⁾, der ausschließlich für den internen Gebrauch an der Universität Genf bestimmt war und zunächst nur als in deutscher Sprache abgefaßtes, für den Laborgebrauch mehrfach abgeschriebenes "Handexemplar" kursierte⁴⁹⁾, 1893 aber in französischer Übersetzung gedruckt erschien und 1901 sogar eine zweite, erweiterte und überarbeitete Auflage erlebte⁵⁰⁾. Bei diesem Praktikumsbuch, das sich zwanglos in eine ganze Reihe ähnlich konzipierter, gegen Ende des 19. Jahrhunderts erschienener Werke einordnen läßt, handelt es sich um eine Zusammenstellung von 50 Analysenaufgaben, die den Anfänger in die Praxis der quantitativen Analyse einführen und ihm anhand ausgewählter Beispiele mit den gängigsten Aufschluß- und Bestimmungsmethoden - letztere waren überwiegend titrimetrischer und gravimetrischer Art - vertraut machen sollten. Der Schwerpunkt lag eindeutig auf der Analyse anorganischer Salze und technischer Produkte, wobei die Wahl der zu analysierenden Substanzen (Legierungen, Mineralien, Erze, Dünger usw.) sich eng an den Anforderungen orientierte, die einem in der Praxis tätigen Chemiker gestellt wurden. Zwar war auch der organischen Elementaranalyse ein eigenes Kapitel am Schluß des Buches gewidmet, doch beschränkte sich Graebe dort le-

diglich darauf, den Gang einer organischen Analyse und die dazu benötigten Geräte theoretisch zu beschreiben. Übungsanalysen aus dem Bereich der organischen Chemie wurden in diesem Zusammenhang nicht gestellt, vermutlich weil der fortgeschrittene Student im organischen Praktikum ohnedies genügend Gelegenheit hatte, sich in der für den damaligen Chemiker sehr wichtigen Praxis der organischen Elementaranalyse zu üben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Graebes "Guide pratique" ausschließlich auf die Belange eines Praktikumsführers, nicht aber auf die eines Lehrbuches abzielte. Dem im Vorwort angekündigten, etwas hochgestochen klingenden Anspruch wurde das Bändchen allerdings nur bedingt gerecht. Dort hieß es:

"Pour que l'étude de l'analyse quantitative remplisse tout à fait son but, la partie théorique ne doit pas être négligée; il ne suffit pas de faire mécaniquement les analyses, mais il faut encore comprendre les réactions et les causes qui vous font opérer d'une certaine façon plutôt que d'une autre. C'est ainsi que l'on devient capable non seulement de faire des analyses dont les détails sont nettement indiqués, mais encore de pouvoir faire un choix raisonné entre⁵¹⁾ les différentes méthodes connues et de les combiner d'une façon rationnelle."

Als besondere Mängel des Buches erscheinen folgende Punkte:⁵²⁾

- 1) Graebe gab in den seltensten Fällen die der jeweiligen Bestimmungsmethode zugrundeliegende Reaktionsgleichung an, sondern beschränkte sich nach dem Schema "on prend x gramme de substance A et ajoute ..." auf eine Zusammenstellung reiner "Kochvorschriften".
- 2) Bei der von Graebe gewählten Konzeption des Analysenführers wurde es meist unterlassen, ein Ion auf mehrere Arten zu bestimmen. Der Student wurde also nicht dazu aufgefordert, Leistungsvermögen, Fehlermöglichkeiten sowie sonstige Vor- und Nachteile der jeweils gewählten Bestimmungsmethode einem kritischen Vergleich mit anderen Methoden zu unterziehen.
- 3) Er versäumte es, den Studenten anhand ausgewählter Beispiele in die rechnerische Auswertung der Analysenergebnisse einzuführen. Stattdessen lieferte er fertig vorgegebene Formeln und Quotienten, in die nur noch mechanisch bestimmte Zahlenwerte eingesetzt werden mußten.

16.5. Graebes Experimentalarbeiten in Genf

Anders als in Königsberg konnte sich Graebe in Genf über Mangel an Schülern wirklich nicht beklagen, ganz im Gegenteil: Um den stetig wachsenden Studenten-Strom überhaupt unterbringen zu können, mußte er sogar mehrfach die Kapazitäten seines Unterrichtslaboratoriums erweitern! Unter seiner Anleitung wurden in den Jahren zwischen 1878 und 1903 ganze 226 Doktorarbeiten abgeschlossen, eine auch heute noch imponierend große Zahl⁵³⁾. Zwar stöhnte er immer wieder über die vielen Doktoranden, deren Betreuung ihn viel Zeit kostete:

"Das Wintersemester hat begonnen und ich scheine wieder mit der Fabrication von Doctorarbeiten viel zu thun bekommen. Ich wollte man könnte dieselben aus der Welt schaffen."⁵⁴⁾,

doch muß man gerechterweise dazu sagen, daß Graebe auf der anderen Seite nicht unbeträchtlich von der Arbeit seiner fortgeschrittenen Praktikanten profitierte, zumal er die Dissertationsthemen sehr geschickt zu vergeben pflegte und im allgemeinen nur Fragen bearbeiten ließ, die sein eigenes Forschungsgebiet unmittelbar berührten. In seiner Genfer Zeit konnte er u.a. auch deswegen Jahr für Jahr eine beträchtliche Zahl von Veröffentlichungen vorlegen (Abb. 26a,b), weil er die Ergebnisse, die in seinem Arbeitskreis erzielt wurden, regelmäßig zusammenfaßte und publizierte:

"Ich fange an für die Annalen einige alte Doctorarbeiten aus & um zu arbeiten & habe mit dem Diphtalyl angefangen."⁵⁵⁾

Auch wenn Graebe, als nunmehr fest etablierter Ordinarius, in Genf bewußt nicht mehr so hart arbeitete wie seinerzeit in Königsberg, so bedeutete das aber keineswegs, daß er fortan selber überhaupt nicht mehr im Labor zu sehen war (Abb. 72). Aus seinem Nervenzusammenbruch hatte er lediglich die Lehre gezogen, daß ein allzu ehrgeiziges Programm seine Kräfte überfordern würde, daß es also ökonomischer sei, geruhsamer voranzugehen und sich auch für die Ausbildung des Nachwuchses genügend Zeit zu nehmen. Dieser Einstellung gab er in verschiedenen Briefen immer wieder beredten Ausdruck:

"Ich wenigstens habe mir aus der Zeit der Abspannung die Lehre genommen, mit Ruhe und Behaglichkeit zu arbeiten. Eine Überanstrengung lohnt doch Niemand. Vielleicht machen Sie mir jetzt, wo Sie ganz wohl sind, auch das Dickwerden nach. Ich nehme hier in Genf entsetzlich zu."⁵⁶⁾

Da Graebe einen großen Teil der bereits in Königsberg und Zürich verfolgten Fragestellungen auch in Genf noch weiterbearbeitete und diese Themenkomplexe schon in früheren Kapiteln besprochen wurden, können wir uns an dieser Stelle



Abb. 72: Graebe im "Labor-Dress", einem etwas zerlöcherten und beklecktesten Jackett, in seinem Genfer Universitätslaboratorium. Die Aufnahme entstand 1889.

(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum, Bildnummer 1210/4)

darauf beschränken, einige besonders wichtige und zeittypische Probleme zu diskutieren, mit denen er sich erst während seiner Genfer Zeit zu beschäftigen begann.

16.5.1. Der Genfer Nomenklaturkongress

Graebe war einer jener Chemiker, denen das Problem einer einheitlichen, auf internationaler Ebene verbindlich geregelten Nomenklatur organischer Verbindungen sehr am Herzen lag. Er gehörte zu der vordersten Front derer, die gegen Ende der achtziger Jahre des 19. Jahrhunderts die Dringlichkeit entsprechender Vereinbarungen erkannten, verbalisierten und sich konkret an der Ausarbeitung von Lösungsansätzen beteiligten. Zum Gelingen des berühmten Genfer Nomenklaturkongresses von 1892⁵⁷⁾, auf dem die Grundlagen der heute gültigen Nomenklatur chemischer Verbindungen festgeschrieben wurden, trug er wesentlich bei und war auch als Emeritus noch in einer Kommission aktiv, die sich als Vorläuferorganisation der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ausschließlich mit Problemen der organisch-chemischen Nomenklatur befaßte⁵⁸⁾.

Dem allgemeinen Ruf nach einheitlichen Nomenklaturregelungen folgten erste Initiativen während eines internationalen Chemikerkongresses, der 1889 - im Jahr jener, durch den Bau des Eiffelturms verherrlichten Pariser Weltausstellung - in der französischen Metropole stattfand. Die in Paris versammelten Chemiker waren sich darüber einig, daß die exponentiell wachsende Zahl der neu synthetisierten Verbindungen - 1896 waren bereits 60 000 organische Substanzen registriert, 1910 dagegen schon 144 000⁵⁹⁾ - nicht länger nach den unzulänglich gewordenen Nomenklaturregelungen eines Lavoisier (1743-1794), Guyton de Morveau (1737-1816), Ampère (1775-1836) oder Kolbe zu benennen seien⁶⁰⁾, Regelungen, die bis Mitte des 19. Jahrhunderts durchaus brauchbar waren, mittlerweile aber zunehmend zu einer chaotischen Flut wenig aussagekräftiger und oft ziemlich willkürlich gewählter Trivialnamen geführt hatten: Im Zusammenhang mit der "Taufe" der von Graebe mitentdeckten Heteroaromaten Acridin und Carbazol wurde bereits exemplarisch vorgeführt, aufgrund welcher Überlegungen der Name einer Verbindung damals zustandekommen konnte⁶¹⁾.

Während des oben erwähnten Pariser Chemikerkongresses hatte sich eine eigene Fachsektion zusammengefunden - ihr gehörte auch Graebe an -, die sich unter dem Vorsitz von Charles Friedel (1832-1899) ausschließlich mit Problemen der chemischen Nomenklatur befaßte⁶²⁾:

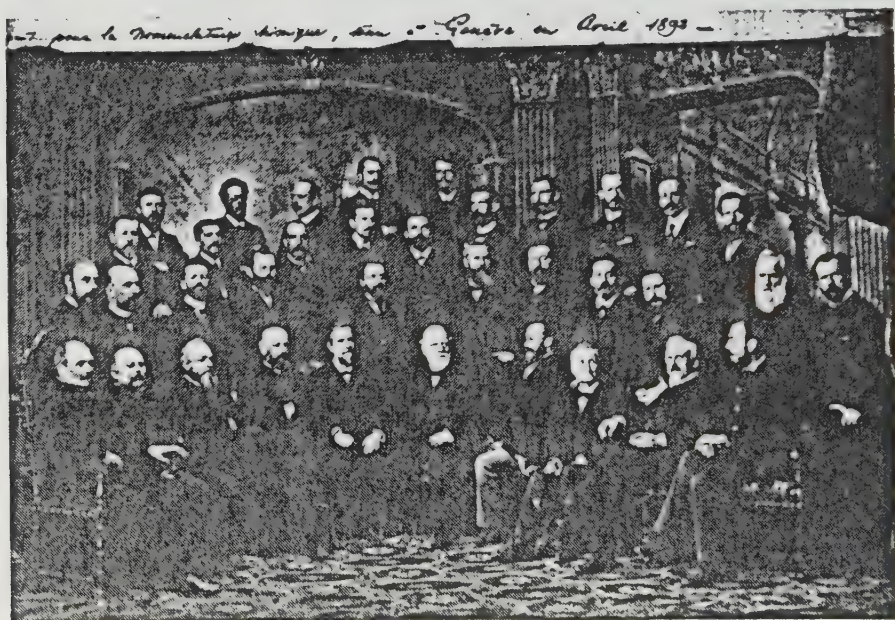
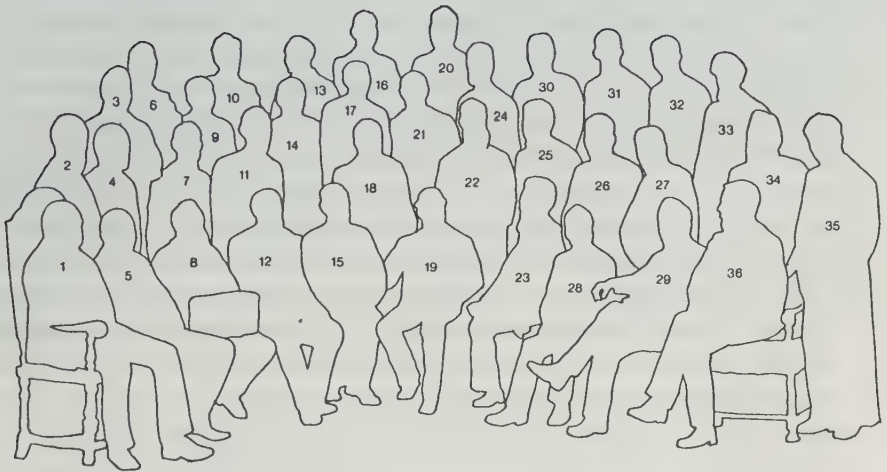


Abb. 73: In den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde zunehmend klar, daß man auf ein völliges Chaos zusteuere, wenn man daran festhielte, die exponentiell wachsende Zahl neuer organischer Verbindungen weiterhin mit Trivialnamen zu benennen. Schon 1889 hatte sich eine international zusammengesetzte Gruppe von Chemikern in Paris getroffen, um sich gemeinsam über systematische Nomenklaturregeln zu verständigen. 1892 kam in Genf eine weitere Nomenklaturkonferenz zustande – unser Photo zeigt eine Gruppenaufnahme der 36 damals versammelten Chemiker –, auf der man über die zwischenzeitlich im Detail ausgearbeiteten Regeln, die "Genfer Nomenklaturregeln", abstimmte. Die Schemazeichnung auf der rechten Seite schlüsselt die Teilnehmer der Genfer Nomenklaturkonferenz noch einmal namentlich auf.

(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnummer 32 547)



1 P. Barbier
 2 H. Armstrong
 3 R. Nietzsche
 4 A. Haller
 5 E. Paterno
 6 A. Arnaud
 7 P. Cazeneuve
 8 **C. Graebe**
 9 L. Maquenne
 10 A. Hantzsch
 11 E. Fischer
 12 A.v. Baeyer

13 A. Combes
 14 A. Hanriot
 15 S. Cannizzaro
 16 **A. Pictet**
 17 M. Delacre
 18 A. Le Bel
 19 C. Friedel
 20 Z. Skraup
 21 A. Bèhal
 22 E.v. Meyer
 23 A. Lieben
 24 **P. Guye**

25 C. Istrati
 26 F. Tiemann
 27 L. Bouveault
 28 J. Gladstone
 29 A. Cossa
 30 **F. Reverdin**
 31 E. Noelting
 32 M. Fileti
 33 A. Franchimont
 34 **D. Monnier**
 35 L. Olivier
 36 W. Ramsay

"Statt in die Berge zu eilen, war ich gezwungen hierher zu reisen, um an einem Congress über Unterrichtswesen theilzunehmen. Von der Ausstellung habe ich natürlich manches gesehen und bin trotz Hitze mit meinem Aufenthalt recht zufrieden. Ferner habe ich an dem Congress der Chemiker theilgenommen und mich ziemlich eifrig an den Debatten über Nomenklatur betheiligt. Ich beabsichtige darüber in Heidelberg zu berichten und ⁶³⁾ vielleicht dazu beizutragen eine internationale Verständigung anzubahnen."

Natürlich war die Zeit, die den Tagungsteilnehmern in Paris zur Verfügung stand, viel zu kurz, um Vorschläge zur Benennung aller damals bekannten Verbindungsklassen auszuarbeiten, so daß man mit dem Beschluß auseinander ging, eine internationale, aus namhaften Chemikern zusammengesetzte Kommission ⁶⁴⁾ ins Leben zu rufen, die sich den Problemen weiterhin widmen sollte. Dieser gehörte als Vertreter der Schweiz auch Graebe an. In der Praxis blieben die ferneren Planungsarbeiten aber im wesentlichen einer kleinen Subkommission überlassen, die nur aus sieben ständig in Paris lebenden Kommissionsmitgliedern bestand und zur Aufgabe hatte, alle von den "auswärtigen" Chemikern brieflich eingeschickten Vorschläge auszuwerten und zusammenzufassen ⁶⁵⁾. Die Ergebnisse dieser Koordinationstätigkeit wurden 1892 in einem von der Pariser Subkommission vorgelegten "Rapport" zusammengefaßt ⁶⁶⁾, über den es auf jenem legendären Genfer Nomenklaturkongress, der jedem heutigen Chemiker zumindest dem Namen nach immer noch ein Begriff ist, abzustimmen galt:

"Im Laufe des Jahres wird dann auch die Nomenklaturfrage Arbeit machen, die pariser Commission wird nächstens ihre Vorschläge versenden und im Sommer soll sich dann die internationale versammeln. Hoffentlich kommt etwas Vernünftiges zu Stande." ⁶⁷⁾

Über 75 führende Chemiker und namhafte Herausgeber chemischer Fachzeitschriften wurden eingeladen, im April 1892 zu diesem Behufe nach Genf zu kommen. 34 der Benachrichtigten folgten der Einladung (Abb. 73). Hervorzuheben ist, daß die Zusammensetzung des Genfer Kongresses ⁶⁸⁾ einiges von dem internationalen Charakter, der 1889 in Paris spürbar war, eingebüßt hatte: Im April 1892 trafen sich in Genf ausschließlich europäische Chemiker und es nahmen auch nur 12 der 25 Mitglieder teil, die sich seinerzeit in Paris zu der bereits erwähnten internationalen Kommission zusammengefunden hatten. Emil Fischer hat in seiner Autobiographie einige persönliche Erinnerungen an diesen Kongress festgehalten. Dort heißt es:

"Im Anschluß an einen Aufenthalt in Territet haben Baeyer und ich 1892 an dem internationalen Kongreß der Chemiker zur Reform der Nomenklatur der Kohlenstoffverbindungen in Genf teilgenommen. Er unterschied sich in vorteilhafter Weise von den lärmenden und verwirrenden internationalen Zusammenkünften wissenschaftlicher oder technischer Art, die in den letzten 20 Jahren stattfanden und die ich, wenn irgend möglich, vermieden habe. Der in Genf versammelte bestand aus etwa 60 Personen, die alle im gleichen Hotel untergebracht waren und die wie eine große Familie mehrere Tage zusammen verlebten. Auch mehrere

Damen, u.a. auch meine eigene Frau nahmen an den bescheidenen, aber behaglichen, geselligen Veranstaltungen teil. An der Spitze des Kongresses stand Charles Friedel aus Paris, ein geborener Elsässer und ein sehr sympathischer Mann; ... Auch die meisten anderen europäischen Länder waren vertreten. Eine Hauptrolle bei den Verhandlungen spielte Adolf Baeyer, der ebenfalls sich mit Nomenklaturfragen schon vielfach beschäftigt hatte und durchweg mit seinen Vorschlägen durchdrang. ... Von dem Ergebnis des chemischen Kongresses ist manches geblieben und wohl dauerndes Eigentum der chemischen Sprache geworden. Aber die konsequente Durchführung einer rationalen Nomenklatur nach der chemischen Konstitution hat sich doch als unmöglich erwiesen, da sie schließlich zu Namen führte, die wegen ihrer Länge unbrauchbar sind. Auch das, was man vorzugsweise ins Auge gefaßt hatte, die Registrierung der Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe solcher Namen, ist, wie man weiß, inzwischen abgelöst worden durch die praktisch einfachere Registrierung nach der empirischen Formel, wie sie von M.M. Richter zuerst angewandt wurde. Aber auch hier wächst die Zahl der unter gleicher Formel aufgeführten Isomeren mit erschreckender Schnelligkeit, und schon muß man daran denken, neben der empirischen Formel noch ein zweites Registrierungsmittel zu finden, um die Aufsuchung der einzelnen Stoffe zu erleichtern."⁶⁹⁾

In Genf wurden die von der Pariser Subkommission ausgearbeiteten Vorschläge und Richtlinien im wesentlichen sanktioniert, ein Zeichen für die gute Vorarbeit, die die an der Nomenklaturfrage seit jeher besonders engagierten französischen Chemiker geleistet hatten. Bei der Diskussion der Frage, ob verschiedene Bezeichnungsweisen ein- und derselben Substanz zulässig seien - dafür gab es gute Gründe, denn man konnte die Blausäure HCN beispielsweise als "Cyanwasserstoffsäure" bezeichnen und damit ausdrücken, daß es sich um eine Säure handelte, andererseits aber auch "Formonitril" nennen, und damit die Beziehungen zur Ameisensäure andeuten -, setzte sich der Standpunkt der deutschen Chemiker durch. Diese ließen sich weniger von didaktischen Überlegungen leiten, sondern vor allem durch das Anliegen, zukünftige Literaturrecherchen so weit wie möglich zu vereinfachen. Es war insbesondere Graebes ehemaliger Lehrer Baeyer, der vehement die Meinung vertrat, daß es hinsichtlich der Dokumentation besser sei, für jede Verbindung nur **einen** offiziellen Namen einzuführen, der in Register, Tabellenwerke, Hand- und Wörterbücher aufgenommen werden sollte, während es - so Baeyers schließlich allgemein akzeptierte Forderung - den Autoren wissenschaftlicher Publikationen durchaus freizustellen sei, statt der schwerfälligen "Genfer" Namen weiterhin ihre im "Laborjargon" üblichen Bezeichnungen zu verwenden. Im Verlaufe von 8 Sitzungen wurde ein Katalog von 60 Nomenklaturregeln zusammengestellt⁷⁰⁾, die angaben, wie der "offizielle" Name einer Verbindung zu ermitteln sei. Dabei wurde allgemein dem Prinzip Rechnung getragen, den chemischen Aufbau einer Verbindung gleich im Namen erkennen zu lassen, d.h. die jeweils zugrunde liegende Muttersubstanz zu bezeichnen und mit Hilfe von Prä- und/oder Suffixen die Art, Anzahl und Stellung der Substituenten anzugeben⁷¹⁾. Den Promotoren der Genfer Nomenklatur

wurde ohne Zweifel eine wichtige Anerkennung und Unterstützung zuteil, als Friedrich Konrad Beilstein (1838-1906), dem - so Baeyer - "bezüglich der Nomenclaturfrage vielleicht grössere Erfahrungen zur Seite standen, als irgend einem Andern"⁷²⁾, 1893 bei der dritten Auflage seines berühmten "Handbuches der organischen Chemie" die neuen Regelungen konsequent anwandte, so daß dem Urteil des französischen Chemikers Léon Maquenne (1853-1925) durchaus zuzustimmen ist, der im gleichen Jahre euphorisch schrieb:

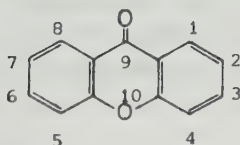
"... ces résolutions ... sont loin d'être encore aujourd'hui adoptées par tous, cependant M. Beilstein, dans la troisième édition de son Handbuch, n'a pas hésité à les mettre largement en pratique, dans tous les cas où les anciennes dénominations présentaient quelque ambiguïté. C'était là, pour les promoteurs de la nouvelle nomenclature, un véritable succès et un puissant encouragement à poursuivre le travail que le Congrès de Genève n'a pu qu'ébaucher."⁷³⁾

In Genf wurden allerdings fast nur Vereinbarungen für alicyclische Kohlenwasserstoffe und Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen getroffen; nur eine Regel galt den Cycloalkanen und einige wenige waren der Nomenklatur und Ringzählung aromatischer Verbindungen gewidmet. Das Problem der Benennung komplizierterer Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen wurde in Genf zwar diskutiert, aber auf eine spätere Konferenz vertagt, die, wie alle Kongressteilnehmer hofften, in Kürze folgen sollte. Mißliche Umstände - der Tod des an der Nomenclaturfrage besonders engagierten "Organisationstalentes" Charles Friedel, der Ausbruch des Ersten Weltkrieges, das Fehlen eines internationalen Dachverbandes, der die Bemühungen der einzelnen nationalen Gruppen wirkungsvoll hätte koordinieren können - führten aber dazu, daß die 1892 anvisierte, große internationale Folgekonferenz erst 1930, also viele Jahre später, stattfinden konnte⁷⁴⁾.

16.5.2. Arbeiten über Xanthonfarbstoffe

Wenn es um die Geschichte der Naturfarbstoffsynthesen geht, richtet sich das Augenmerk der Chemiehistoriker bis heute fast ausschließlich auf die Geschichte der Alizarin- und der Indigosynthese, während die vielen weiteren Pflanzenfarbstoff-Darstellungen, die um die Jahrhundertwende gelangen⁷⁵⁾, so gut wie nie in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden⁷⁶⁾. Diese auffällige Beschränkung rührt wohl daher, daß die meisten "späteren" Pflanzenfarbstoffsynthesen technisch nur geringe oder sogar überhaupt keine Bedeutung erlangten. Jedenfalls dürfte diese Situation aber die eigentliche Ursache dafür sein, daß man Graebes Namen gemeinhin nur im Zusammenhang mit "seiner" berühmten Aliza-

rinsynthese nennt und dabei vergißt, daß er sich über viele Jahre hinweg noch mit einem anderen Naturfarbstoff, dem Indischgelb, sehr intensiv beschäftigte. Dem Xanthon (gr. $\chi\alpha\upsilon\delta\omicron\varsigma$ = gelb), von dem sich das Indischgelb und einige weitere, in Pflanzen, Pilzen und Flechten vorkommende Naturfarbstoffe ableiten lassen⁷⁷⁾, gab Graebe erst seinen Namen und führte auch die bis heute übliche Ringzählung des Xanthongerüstes ein⁷⁸⁾:



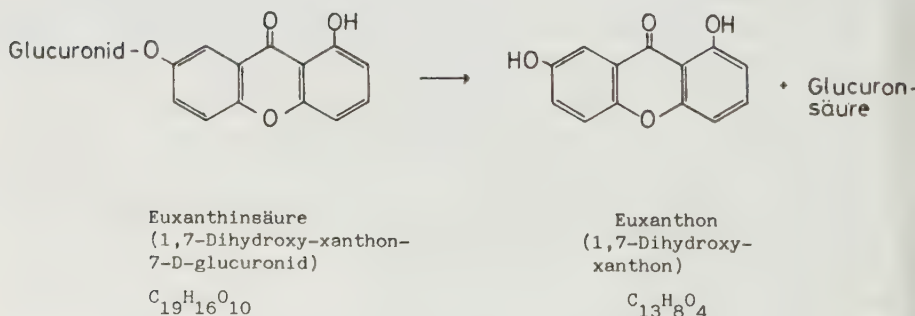
"Diphenylenketonoxyd"
(Xanthon)

Kaum bekannt ist auch, daß Graebe eines der Zersetzungsprodukte des Indischgelbs, das Euxanthon, und damit einen weiteren Naturstoff, erstmals synthetisierte. Graebe ist ohne Zweifel einer der Väter der Xanthon- und Xanthenchemie, ein Gebiet, das durch die synthetisch hergestellten Xanthenfarbstoffe⁷⁹⁾ für die Farbstoffindustrie bis heute von Interesse ist. Da etliche der Fragestellungen, die sich während der Forschungen über die färbenden Bestandteile des Indischgelbs ergaben, Graebes weitere Arbeitsrichtung maßgeblich prägten, darf dieser Themenkomplex in einer Arbeit wie dieser nicht unberücksichtigt bleiben. Doch bevor die chemischen Probleme geschildert werden, mit denen Graebe bei seiner Untersuchung des Indischgelbs konfrontiert war, seien einige allgemeine Worte über den Farbstoff selbst gesagt, der im Übrigen einer der wenigen aus dem Tierreich stammenden Farbstoffe ist⁸⁰⁾.

16.5.2.1. Indischgelb: Vorkommen, Gewinnung, Verwendung

Im Verlaufe der zwanziger Jahre des 19. Jahrhunderts war in Europa unter dem Namen Purree (Puree, Piuri, Pioury) oder Indischgelb (Indian Yellow, jaune indien) in größerem Umfang ein gelb gefärbtes, aus Ostindien (Bengalen) importiertes Produkt in den Handel gekommen, das als verhältnismäßig lichtbeständige Aquarellfarbe und als Öllasurfarbe in der Staffeleimalerei sehr geschätzt wurde⁸¹⁾. Auch in Indien wurde Piuri als **Anstrichfarbe** für Wände, Türen und Gitter benutzt, fand dort aber, genau wie in Europa, als **Textilfarbstoff** fast keine Anwendung.

Schon in den vierziger Jahren wurde der Farbstoff von Chemikern untersucht, namentlich von John Stenhouse (1809–1880)⁸²⁾ und Otto Linné Erdmann⁸³⁾, die herausfanden, daß der färbende Hauptbestandteil des Indischgelbs das Calcium- und Magnesiumsalz der Euxanthinsäure ist. Durch Erhitzen bzw. Säurehydrolyse der Euxanthinsäure erhielten sie Euxanthon, seinerseits ebenfalls ein Bestandteil des Piuri, wenn auch kein färbender⁸⁴⁾. Wenn es über die Summenformeln der beiden Substanzen zunächst auch noch Meinungsverschiedenheiten gab, so steht doch zweifelsfrei fest, daß Stenhouse und Erdmann folgende Reaktion beobachtet hatten⁸⁵⁾:



Erstaunlicherweise finden sich bis ins späte 19. Jahrhundert nur höchst lückenhafte und zudem widersprüchliche Angaben über die Herkunft des Indischgelbs. So behauptete Erdmann, es werde aus Kamel-, Büffel- oder Kuhharn gewonnen, Stenhouse wollte dagegen wissen, daß es aus einem Pflanzenextrakt stamme. Erst seit 1883 hatte man in Europa, dank des Berichtes eines Inders⁸⁶⁾, gesicherte Informationen über die Herkunft und die Gewinnung des gelben Farbstoffs: Die Herstellung des Indischgelbs war ausschließlich Sache einer Kaste von Milchmännern (Gwalas), die in der Nähe von Monghir (Bengalen) lebte. Sie gewannen den Farbstoff aus dem Harn von Kühen, die sie nur mit Mangoblättern fütterten. Dadurch erkrankten die Tiere und schieden als Folge pathologischer Stoffwechselstörungen stark gelb gefärbten Harn aus, aus dem sich beim Erhitzen der als Indischgelb bezeichnete Farbstoff niederschlug. Eine Kuh lieferte auf diese Weise ungefähr 56 Gramm Piuri am Tag. Das Präzipitat wurde nun durch ein Stück Tuch gepreßt, zu einer Kugel geformt, getrocknet und gelangte in dieser Form – außen schmutzig grün bis braun, innen aber schön gelb gefärbt – in den Handel. Da die Gesundheit der Tiere bei dieser einseitigen Ernährung in Kürze ruiniert wurde und sie schon nach wenigen Jahren elend verendeten, wurden diejenigen, die von dem Gewerbe der Piurigewinnung lebten, die "cow-destroyers", selbst von Angehörigen der eigenen Kaste sehr verachtet. Aus Tierschutzgründen wurde die Produktion des gelben Farbstoffs in Indien 1908 durch Gesetz verboten⁸⁷⁾.

16.5.2.2. Graebes Anteil an der Strukturaufklärung des Euxanthons und anderer Xanthonderivate

Graebe hatte sich im Jahre 1868 zum ersten Mal mit dem Euxanthon beschäftigt und zwar im Zusammenhang mit Versuchen, die in das Umfeld der Alizarinsynthese gehören. Nachdem es Liebermann und ihm gelungen war, das Alizarin durch Zinkstaub zum Anthracen zu reduzieren, versuchten sie auch andere, dem Alizarin chemisch nahestehende Substanzen, die entweder Anthracenderivate oder aber Chinone zu sein schienen, auf die gleiche Art zu behandeln. Im Verlaufe dieser Reduktionsversuche unterwarfen sie nicht nur zwei weitere Inhaltsstoffe der Krappwurzel, Purpurin ($C_{14}H_8O_5$) und Chrysophansäure ($C_{15}H_{10}O_4$), der Zinkstaubreduktion, sondern unter anderem eben auch das Euxanthon, dem die beiden Forscher in Anlehnung an Charles Gerhardt (1816–1856) zu jener Zeit noch die falsche Summenformel $C_{20}H_{12}O_6$ (statt $C_{13}H_8O_4$) zuschrieben:

"Mit der Untersuchung der Krappfarbstoffe haben wir die einer Reihe anderer Farbstoffe verbunden, von denen wir eine gleiche Abstammung vermutheten, und bisher gefunden, dass wenigstens noch zwei derselben mit den obigen in eine Klasse gehören. ... Von anderen ähnlichen Farbstoffen haben wir noch die Gentiansäure ($C_{14}H_{10}O_5$) und das Euxanthon ($C_{20}H_{12}O_6$) der Behandlung mit Zinkstaub unterworfen. Beide lieferten aber kein Anthracen, sondern andere aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Natur wir bisher nicht genauer festgestellt haben."⁸⁸⁾

Während sich Purpurin und Chrysophansäure als enge Verwandte des Alizarins zeigten - sie ließen sich, genau wie das Alizarin, zu Anthracen reduzieren -, ergab die Zinkstaubreduktion des Euxanthons, die nur mit sehr schlechten Ausbeuten ablief, damals noch kein eindeutig interpretierbares Ergebnis. Eines konnte allerdings schon mit Sicherheit gesagt werden: Euxanthon war jedenfalls kein Anthracenderivat.

Versucht man die Frage zu beantworten, warum Graebe in dieser Versuchsreihe neben einigen Inhaltsstoffen der Krappwurzel, unter denen mit einiger Berechtigung weitere Anthracenderivate vermutet werden konnten, ausgerechnet auch das Euxanthon einer Zinkstaubreduktion unterwarf, so fällt die Antwort nicht schwer: Schon Stenhouse hatte 1844 die Eigenschaften des Euxanthons mit denen des Alizarins verglichen:

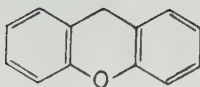
"Er [d.h. der "Körper" Euxanthon] gleicht hinsichtlich seiner Bildungsweise und Eigenschaften einigermaßen dem Alizarin; beide Körper sind neutral und entstehen durch Sublimation schwach saurer Farbstoffe."⁸⁹⁾

Auch Gerhardt hatte in seinem "Lehrbuch der organischen Chemie" vermutet, daß das Euxanthon aufgrund seiner - wie sich erst später herausstellte, allerdings nicht korrekt bestimmten - Summenformel ein Isomeres des Alizarins bzw. der Graebe so gut bekannten "Oxynaphthalinsäure" (d.h. eines Hydroxynaphthochinons) sein könnte⁹⁰⁾:

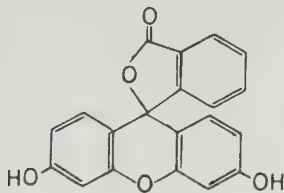
"Die Flüchtigkeit des Euxanthons scheint anzudeuten, dass sein Molekül wahrscheinlicher $C_{20}H_{12}O_6$ enthält, als das Doppelte dieser Formel. Die Formel $C_{20}H_{12}O_6$ ist übrigens die des Alizarins ... und der Oxynaphthalinsäure ... "⁹¹⁾

Somit waren, als Graebe sich 1868 an seine Reduktionsversuche machte, die Schlagworte "Alizarin" und "Chinonderivat", die ihn natürlich hellhörig machen mußten, im Zusammenhang mit dem Euxanthon bereits gefallen. Was lag da näher, als die vage geäußerten Vermutungen im Experiment zu überprüfen? Als sich nun allerdings ergeben hatte, daß das Euxanthon kein Anthracenderivat war - damit gehörte es genetisch eindeutig nicht in die gleiche Reihe wie das Alizarin - und sich auch Gerhardts Mutmaßung, es könne ein Naphthalinderivat sein, nicht verifizieren ließ, hatte das Thema "Euxanthon" für Graebe vorerst an Aktualität verloren. Dies galt aber nicht für seinen Berliner Lehrer Adolf Baeyer,

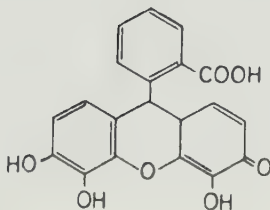
der in den Jahren 1869/70 weiter über Euxanthon arbeitete⁹²⁾. Baeyers in dieser Zeit erzielte Ergebnisse bekamen schon 1871 eine gewisse Bedeutung und zwar im Zusammenhang mit den von ihm entdeckten Phthaleinen, jenen durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit zwei Phenolmolekülen erhaltenen Farbstoffen. Natürlich lagen 1871 noch keinerlei Hinweise vor, die darauf hätten schließen lassen, daß Baeyers Phthaleine auf das heterocyclische Ringsystem des Xanthens zurückgeführt werden können;



Xanthen
(Dibenzopyran)



Fluorescein

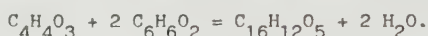


Gallein

der in der Tat gegebene Zusammenhang zwischen Euxanthon und der neuen Farbstoffklasse der Phthaleine war folglich alles andere als offenbar - lediglich die intensive Fluoreszenz, die schon Spuren von Fluorescein, aber auch solche von Xanthen hervorrufen, konnte dazu geführt haben, daß Baeyer hier Gemeinsamkeiten assoziierte -, so daß der folgende, von Baeyer schon 1871 geäußerte Gedankengang wirklich bemerkenswert ist: Gestützt auf den experimentellen Befund, daß sich Euxanthon durch Salpetersäure zu Styphninsäure (2,4,6-Trinitroresorcin) abbauen ließ, also in irgendeiner Form ein Resorcinderivat war und als solches mit dem Fluorescein Gemeinsamkeiten haben mußte, argumentierte er: "Erhitzt man Resorcin mit Phthalsäureanhydrid ..., so entsteht das Phthalein des Resorcins (Fluorescein). ... das Phthalein entsteht also folgendermassen:



... Malin hat bei seiner Untersuchung über das Resorcin durch Einwirkung des Succinylchlorids ein gelbes Harz erhalten, das der Beschreibung nach dem Phthalein sehr ähnlich sieht. Ich habe den Versuch mit Bernsteinsäureanhydrid wiederholt und in der That eine dem Fluorescein ausserordentlich ähnlich sehende Substanz erhalten, so dass man nicht daran zweifeln kann, dass sie das Succinein des Resorcins ist und vermuthlich nach folgender Gleichung entsteht:



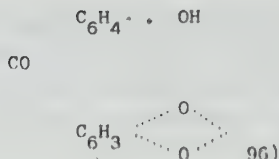
Vor einiger Zeit habe ich ferner gezeigt, dass dem Euxanthon wahrscheinlich die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4$ zukommt, es würde danach das Carbonein des Resorcins sein:



Erhitzt man nun Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure, so bekommt man eine gelbe Substanz, ... die sich dem Euxanthon ganz ähnlich verhält... . Es ist ... mehr als wahrscheinlich, dass in der gelben Masse Euxanthon enthalten ist, oder dass es wenigstens auf ähnliche Weise gebildet werden kann, zumal das Euxanthon bei der Behandlung mit Salpetersäure Trinitroresorcin liefert." ³³⁾

Doch um von den Phthaleinfarbstoffen zum Euxanthon selbst zurückzukommen: Baeyer war der erste, der die korrekte Summenformel der Euxanthinsäure bestimmte; er klärte die Mißverständnisse, die um die Bruttoformel des Euxanthons entstanden waren, indem er die schon von Stenhouse und Erdmann gefundene Formel $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4$ als richtig bestätigte. In Anlehnung an die bei der Konstitutionsaufklärung des Alizarins und des Indigos gemachten Erfahrungen, studierte er besonders eingehend das Zinkstaub-Reduktionsprodukt des Euxanthons, das ihm, wie er hoffte, auch dieses Mal Informationen über die Konstitution der zugrunde liegenden Muttersubstanz liefern würde:

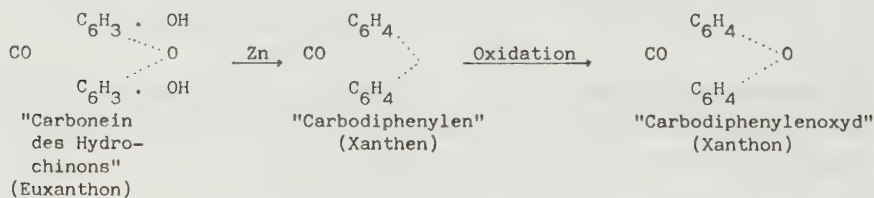
"Als Euxanthon in Dampfform über erhitzten Zinkstaub geleitet wurde, entstand eine geringe Menge eines halbfesten Kohlenwasserstoffs, der an Diphenyl erinnerte. Dieser Körper kann also nicht als ein Derivat des Naphtalins angesehen werden, da Graëbe gefunden hat, dass die Naphtochinone beim Erhitzen mit Zinkstaub sehr leicht Naphtalin geben, sondern muss entweder von einem Benzol ab-



Diese Formulierung macht deutlich, daß ihm damals zwei wichtige Strukturelemente des Euxanthons noch nicht klar waren:

- 1) Baeyer ging davon aus, daß das Euxanthon ein Chinon sei. Diese Annahme bedingte, daß er das Euxanthon - entsprechend der Graebeschen "Peroxid-schreibweise" für Chinone - mit einer Gruppe $=\text{O}_2$ formulierte, hatte aber andererseits zur Folge, daß er aufgrund der feststehenden Summenformel dann natürlich nur noch **eine** Hydroxylgruppe postulieren konnte.
- 2) Auch die Existenz des geschlossenen, sauerstoffhaltigen γ -Pyranringsystems konnte Baeyer noch nicht erkennen.

Erst 1877 wurde von Salzmann und Wichelhaus klargestellt, daß das Euxanthon **zwei** freie, d.h. acetylierbare Hydroxylgruppen enthält⁹⁷⁾. Während sie eine Euxanthonformel anboten, die diesen experimentellen Befund folgerichtig zum Ausdruck brachte, stiftete ihre Formulierung des Zinkstaub-Reduktionsproduktes, des Xanthens, einige Verwirrung:



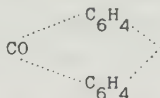
An diese Untersuchung knüpfte Graebe an, der sich von nun an - mittlerweile war der enge Bezug zwischen den Euxanthonuntersuchungen und seinen eigenen Diphenylarbeiten aus dem Jahre 1874 unübersehbar⁹⁸⁾ - wieder an der Diskussion um die Konstitution des Euxanthons beteiligte⁹⁹⁾:

1. Er akzeptierte die von Salzmann und Wichelhaus vorgeschlagene Formulierung des Euxanthons und sicherte diese ab, indem er die zwei Hydroxylgruppen des Euxanthons in neue, bislang unbekannte Alkyl- bzw. Acylderivate überführte. An seinen Analysenergebnissen, vor allem an den von ihm angegebenen Schmelzpunkten und seinen bei der Elementaranalyse erhaltenen Gewichtsprozenten der einzelnen Elemente, wird allerdings deutlich, daß **eine** Hydroxylgruppe des Euxanthons - wir wissen, daß es sich um die 1-Hydroxylgruppe in peri-

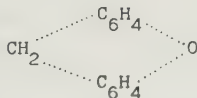
Stellung zum Carbonyl gehandelt haben muß - dabei nur zum Teil reagierte, so daß er ein Gemisch von Mono- und Dialkyl-(bzw. Acyl-)Derivaten in den Händen hatte. Graebe entgingen die Schwierigkeiten, die die Darstellung der Dialkyl-(bzw. Acyl-)Derivate machte, durchaus nicht, was ihn veranlaßte, die vollständige Methylierung des Euxanthons später, im Jahre 1901, nochmals zu versuchen, dieses Mal allerdings unter Anwendung des gerade in die Praxis eingeführten Dimethylsulfats¹⁰⁰⁾.

2. Mit der von Salzmann und Wichelhaus vertretenen Auffassung des Zinkstaub-Reduktionsproduktes zeigte sich Graebe aufgrund einschlägiger Elementaranalysen - Salzmann und Wichelhaus hatten für das Reduktionsprodukt die Formel $C_{13}H_8O$ angegeben, während Graebe $C_{13}H_{10}O$ fand - aber nicht einverstanden. Ihn machte auch stutzig, daß bei der Reduktion des Euxanthons die Carbonylgruppe unangetastet bleiben sollte, wußte er doch aus eigener Erfahrung, daß genau diese - zumindest im Falle des nahe verwandten Benzophenons¹⁰¹⁾ - durch reduzierende Agentien angegriffen wird:

"Dieselbe [d.h. die Konstitutionsformel des Euxanthons] entspricht wohl zweifellos am besten den bekannten Thatsachen, dagegen ist die von Wichelhaus und Salzmann für das mittelst Zinkstaub aus dem Euxanthon erhaltene Reduktionsprodukt angenommene Formel



wenig wahrscheinlich. Es sollte sich vielmehr aus dem Euxanthon eine Verbindung bilden, welche zwei Atome Wasserstoff mehr enthält und einem Oxyd des Diphenylmethans entspricht:



denn bekanntlich reducirt Zinkstaub in der Glühhitze Benzophenon, aber nicht den Phenyläther. ... Wir haben das Reduktionsprodukt aus Euxanthon mit dem nach Merz und Weith erhaltenen Methylendiphenylenoxyd verglichen und in Betreff des Schmelzpunktes und der Krystallform Uebereinstimmung gefunden."¹⁰²⁾

In der hier zitierten Abhandlung von Merz und Weith fanden sich zum ersten Mal vollständig ausgeschriebene Strukturformeln für Xanthen ("Methylendiphenylenoxyd") und Xanthon ("Carbonyldiphenyloxyd"; "Diphenylenketonoxyd"):

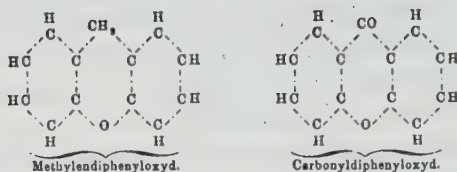
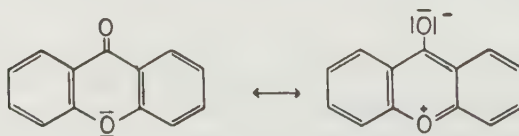
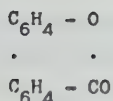


Abb. 74: Vollständig und richtig ausformulierte Strukturformeln für Xanthen ("Methylenediphenyloxyd") und Xanthon ("Carbonyldiphenyloxyd") sind in der Literatur zum ersten Mal 1881 nachweisbar. Aus: **Merz/Weith** (1881), S. 194.

wobei sich der Zusammenhang zwischen beiden Substanzen dadurch ergab, daß sich Xanthen durch Chromsäure/Eisessig bzw. Kaliumpermanganat zu Xanthon oxidieren ließ. Es lag nahe, diesen Strukturvorschlag durch den Versuch weiter abzusichern, die Ketogruppe des Xanthons mit den typischen Carbonylgruppenreagentien, sprich: Hydroxylamin¹⁰³⁾ bzw. Phenylhydrazin¹⁰⁴⁾, zu den charakteristischen Oximen bzw. Phenylhydrazinen zu derivatisieren. Überraschenderweise mußte man aber feststellen, daß sich Xanthon gegenüber diesen Reagentien völlig inert verhielt¹⁰⁵⁾. Da die Ursache für dieses unerklärliche Phänomen, die Resonanzstabilisierung des Xanthons

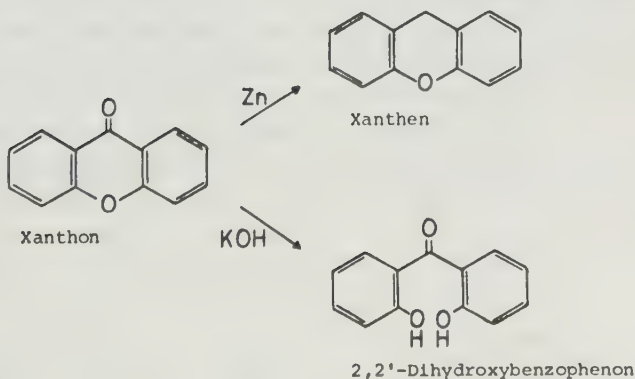


noch unbekannt war, führte dieser experimentelle Befund folgerichtig dazu, daß man an der Existenz einer Ketogruppe im Xanthon zu zweifeln begann. Besonders Victor Meyer und seine Schüler, die sich eingehend mit der Oximbildung verschiedener Aldehyde und Ketone beschäftigten, traten nunmehr für eine lactonartige Konstitutionsformel ein¹⁰⁶⁾:

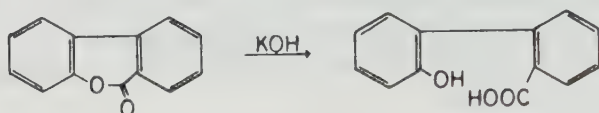


Graebe dagegen betrachtete das Xanthon trotz der unverständlichen Resistenz, die diese Verbindung gegenüber den genannten Carbonylreagentien zeigte, weiterhin als Benzophenonderivat und hatte dafür auch triftige Argumente, die er 1889 in einem umfangreichen Review-Artikel über den Stand der Xanthonuntersuchungen zusammenfaßte. Er stützte sich bei seinem Plädoyer für die "Ketonformel" maßgeblich auf das Bild, das charakteristische Auf- und Abbaureaktionen des Xanthons lieferten:

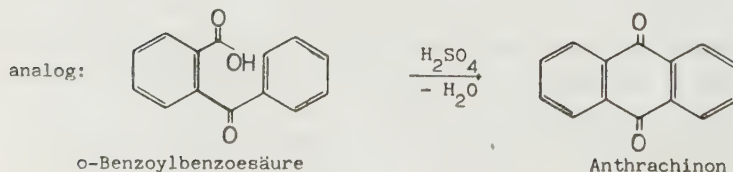
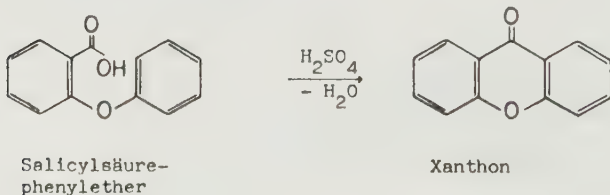
- 1) Zuerst wollen wir die Argumente betrachten, die bestimmte Abbaureaktionen geliefert hatten¹⁰⁷⁾: Zugunsten der "Ketoformel" konnte dabei eindeutig gewertet werden, daß bei der Zinkstaub-Reduktion des Xanthons eine Verbindung entstand, die eindeutig **kein** Carbonylderivat mehr war: das Xanthen nämlich. Gestützt wurde die "Ketonformel" auch durch das Auftreten des "Dioxybenzophenons" (2,2'-Dihydroxybenzophenon), das sich bei der Alkalischmelze des Xanthons bildete und seinerseits als Carbonylverbindung identifiziert werden konnte. Damit bezog sich Graebe also auf die folgenden Reaktionen:



Wäre Victor Meyers "Lactonformel" die zutreffende gewesen, hätte bei der Alkalischmelze, so Überlegte Graebe völlig zu Recht, eine "Oxydiphenylcarbonsäure" (2-Hydroxy-2'-caroxydiphenyl) entstehen müssen, eine Verbindung, die aber nie als Reaktionsprodukt gefunden wurde. Graebes Gedankenexperiment wäre schematisch so zu umreißen:



- 2) Als Beweis für die "Ketoformel" führte Graebe aber auch Argumente an, die **Aufbauversuche** geliefert hatten. Insbesondere bezog er sich dabei auf eine Xanthon synthese, die er 1888 aufgrund eines Analogieschlusses zur Anthrachinonchemie gefunden hatte. Natürlich war ihm als Kenner der Materie sehr wohl bekannt, daß Arno Behr (1846-?) und Willem Anne van Dorp (1847-1907) im Jahre 1874 eine Anthrachinonsynthese gefunden hatten¹⁰⁸), die auf einer intramolekularen Kondensation der o-Benzoylbenzoesäure beruhte. Völlig analog dazu konzipierte Graebe nun seine Xanthon synthese, indem er vom Salicylsäurephenylether ausging:



16.5.2.3. Die Euxanthonsynthese

Es ist mittlerweile schon mehrfach deutlich geworden, daß der abschließende Schritt einer jeden Konstitutionsaufklärung darin bestand, die vermutete und durch Abbaureaktionen nahegelegte Konstitution der jeweils untersuchten chemischen Substanz letztlich durch die Synthese zu bestätigen. Das galt selbstredend auch für das Euxanthon selbst, jenen Bestandteil des Indischgelbs, von dem die ganzen "Xanthon-Untersuchungen" ursprünglich ausgegangen waren:

"Um die Frage nach der Constitution der Körper der Euxanthongruppe noch bestimmter wie bisher beantworten zu können, schien es mir wichtig, nicht nur in Betreff des Verhaltens, sondern auch in Bezug der Bildungsweise entscheidende Gründe aufzufinden."¹⁰⁹⁾

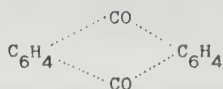
Bevor Graebe 1889 die erste in der Literatur beschriebene Euxanthonsynthese gelang¹¹⁰⁾, hatte es mehrere erfolglose Bemühungen gegeben, diese Substanz künstlich zu erhalten. Eine kritische Analyse jener, der Graebeschen Synthese vorausgegangenen "Fehlversuche" ist recht aufschlußreich, bietet die jeweils angestrebte Reaktion doch ein getreues Spiegelbild dessen, was man über die Konstitution des Euxanthons zu wissen glaubte: So mag Baeyers im Jahre 1871 unternommener Versuch, das Euxanthon aus Oxalsäure und Resorcin unter Zusatz von Schwefelsäure zu synthetisieren¹¹¹⁾, auf den ersten Blick willkürlich erscheinen; er gibt aber durchaus einen Sinn, wenn man sich vergegenwärtigt, daß Baeyer das Euxanthon zu jener Zeit als "Carbonein des Resorcins"¹¹²⁾ auffaßte. Vor dem Hintergrund des Bildes, das sich Graebe vom Euxanthon machte, werden auch seine Syntheseveruche – die ersten, noch erfolglosen, datierten aus dem Jahre 1882 – ähnlich transparent. Methodisch lassen sich Graebes diesbezügliche Bemühungen in zwei Phasen unterteilen.

1) In der – berechtigten – Annahme, das Euxanthon als Dihydroxyderivat des "Carbodiphenylenoxyds" (Xanthon) auffassen zu dürfen, versuchte Graebe in der ersten Phase, die zwei Hydroxylgruppen auf die gleiche Weise in das Xanthongerüst einzuführen, wie ihm dies 1868 bei der Synthese des Alizarins gelungen war. In der Tat ging es beide Male um das gleiche Problem, nämlich die Hydroxylierung eines aromatischen Ringsystems, so daß Graebes Versuch, eine "Bisulfosäure" des Xanthons darzustellen und diese anschließend einer Alkalischmelze zu unterwerfen, durchaus logisch war.

"Wir haben versucht das Euxanthon synthetisch aus dem Carbodiphenylenoxyd zu erhalten. Zu diesem Zwecke haben wir letzteres mit rauchender Schwefelsäure behandelt und eine Sulfosäure erhalten, welche nach der Analyse eines Barytsalzes eine Bisulfosäure ist. Beim Verschmelzen mit Kali gelang es uns aber bisher nicht, Euxanthon respektive Euxanthonsäure zu erhalten, welche nach Baeyer aus ersterem beim Schmelzen mit Kali entsteht. Wir erhielten als Produkt der Kalischmelze wesentlich Salicylsäure. Wir sind eben damit

beschäftigt, das Methyldiphenylenoxyd direkt als Ausgangsmaterial zu benutzen, und haben zu diesem Zweck dasselbe in die Bisulfosäure übergeführt, welche es vielleicht ermöglicht, zuerst die beiden Hydroxyle einzuführen und dann durch Oxydation Euxanthon zu erhalten."¹¹³⁾

Es ist verständlich, daß Graebe sich zunächst an den Methoden und Wegen orientierte, die durch die verschiedenen, ihm natürlich wohlbekannten Möglichkeiten, das Alizarin zu synthetisieren, vorgezeichnet schienen¹¹⁴⁾; schließlich war ihm - nebenbei gesagt völlig zu Recht - aufgefallen, daß die Konstitution des Anthrachinons und die des "Diphenylenketonoxys" (Xanthons) "gewisse Analogien"¹¹⁵⁾ aufweisen:



Anthrachinon



Diphenylenketonoxyd

Abb. 75: Die augenfällige Analogie im Bau des Anthrachinon- und des Xanthon-Moleküls ließen Graebe hoffen, daß er sich bei der geplanten Xanthon-Synthese ganz an den bekannten Wegen, das Anthrachinon darzustellen, orientieren könne.

Aus: Graebe (1883b), S. 863.

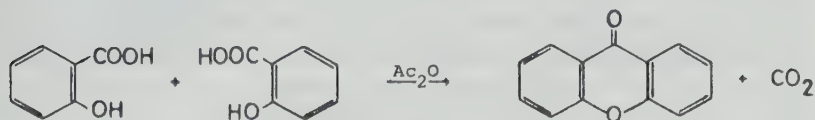
Obwohl alle seinerzeit bekannten Wege zur Darstellung des Alizarins nichts fruchteten, sobald sie auf das Euxanthon übertragen wurden, zeigte Graebe eine erstaunliche Tendenz, an den Methoden, die einmal so gut funktioniert hatten, festzuhalten und schränkte damit einen eigenen gedanklichen Spielraum sehr ein. So äußerte er noch im März 1883:

"Vielleicht gelingt es das Euxanthon aus der Monoxyverbindung ähnlich der Alizarindarstellung aus Oxyanthrachinon darzustellen."¹¹⁶⁾

Seine zahlreichen Bemühungen, sich aufgrund eines Analogieschlusses an diverse Varianten der Alizarinsynthese anzulehnen, führten zwar nicht zur Synthese des Euxanthons (1,7-Dihydroxyxanthon) selbst, wohl aber zu der eines Isomeren, das Graebe, der über die Stellung der OH-Gruppen zu diesem Zeitpunkt noch nichts angeben konnte, schlicht "Isoeuxanthon" nannte¹¹⁷⁾.

- 2) Ein neuer Impuls ging 1885 von den Arbeiten Augustin Bistrzyckis (1862-1936)¹¹⁸⁾ und Stanislaus von Kostaneckis (1860-1910) aus: Anders als Graebe, der sich darum bemüht hatte, zwei Hydroxylgruppen in ein schon fertig vorliegendes Xanthongerüst einzuführen, 'versuchten diese beiden Forscher, das Euxanthongerüst als solches, d.h. durch eine Kernsynthese, aufzubauen. Dabei lehnten sie sich an bereits bekannte Xanthon-Synthesen an, namentlich an eine von Perkin im Jahre 1883 veröffentlichte, bei der Xanthon durch

Kondensation zweier Salicylsäure-Moleküle in Gegenwart von Essigsäureanhydrid als dehydrierendem Agens dargestellt wurde¹¹⁹⁾:



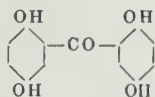
Salicylsäure

Xanthon

Um nun zum Euxanthon, dem Dihydroxyderivat des Xanthons zu gelangen, setzten Bistrzycki und Kostanecki anstelle der Salicylsäure Hydroxysalicylsäuren ein, wie z.B. β -Resorcylsäure (2,4-Dihydroxybenzoesäure) oder Gentiansäure (2,5-Dihydroxybenzoesäure). Die Kondensation zwischen zwei β -Resorcylsäure-Molekülen lieferte ein weiteres Isomeres des Euxanthon¹²⁰⁾ – die ebenfalls "Isoeuxanthon" getaufte Verbindung war aber nicht identisch mit dem Isomeren, daß Graebe 1883 erhalten hatte –, doch das eigentliche Ziel, die Synthese des Euxanthon, wurde weder bei dieser Reaktion erreicht, noch bei der Kondensation zwischen zwei Gentiansäure-Molekülen.

Der entscheidende Schritt auf dem Weg zu einer gangbaren Euxanthon synthese war eine nochmalige, mit aller Akribie durchgeführte Analyse der Produkte, die beim Abbau des Euxanthon entstanden. Man hatte sich bislang auf Baeyers Angabe aus dem Jahre 1869 verlassen, nach der Euxanthon beim Schmelzen mit KOH erst zu einer "Euxanthon säure" abgebaut werde, die ihrerseits bei stärkerem Erhitzen zu Hydrochinon (1,4-Dihydroxybenzol) zerfallen solle. Sich auf Baeyers Beobachtungen stützend, hatte Graebe diese Reaktion, ohne sie nochmals analytisch zu überprüfen, etwas vorschnell so interpretiert:

"Baeyer hat bekanntlich das Euxanthon durch gelindes Schmelzen mit Kali in Euxanthon säure verwandelt. Dieselbe muss nun, da das Euxanthon Dioxidyphenylenketonoxyd ist, einem Tetraoxybenzophenon entsprechen. ... Da durch stärkeres Schmelzen mit Kali die Euxanthon säure in Hydrochinon verwandelt wird, so ist ihre Constitution vollkommen festgestellt und zwar entsprechend folgender Formel:



Dieses falsche Formelbild suggerierte, daß das dem Euxanthon zugrunde liegende Phenol tatsächlich nur Hydrochinon sei und erweckte darüber hinaus den Eindruck, als müßten die Hydroxylgruppen im Euxanthon symmetrisch angeordnet sein. Vor dem Hintergrund der von Baeyer publizierten Analyse jener Abbauprodukte, die bei der Alkalischemelze des Euxanthons entstehen, werden die vielen Versuche, das Euxanthon vom Hydrochinon ausgehend zu synthetisieren, sehr verständlich. Auf diese Quelle stützten sich also alle diejenigen, die überzeugt waren, das Euxanthon lasse sich durch Kondensation zweier Hydrochinoncarbonsäuren erhalten! Man kam aber nicht umhin, zugeben zu müssen, daß die experimentelle Befunde in keinsten Weise mit dem Übereinstimmten, was nach dem theoretischen Konzept zu erwarten gewesen wäre:

"Eine Reihe von Versuchen, zu denen Hydrochinoncarbonsäure als Ausgangsmaterial diente, hat nicht zu dem gewünschten Resultat, Euxanthon zu erhalten, geführt. ... Die Methode, welche die Synthese des Euxanthons möglich macht, bleibt also noch zu suchen."¹²²⁾

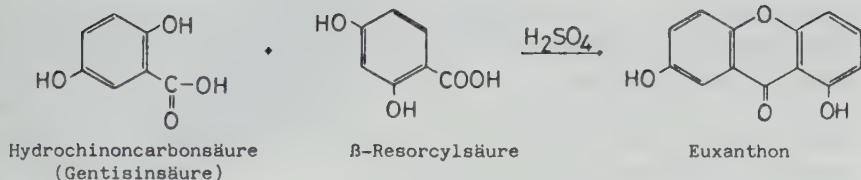
Dieser Widerspruch zwischen Theorie und Experiment machte Graebe schließlich stutzig und seine Leistung bestand darin, daß er an Baeyers Analyse zu zweifeln begann und sie wiederholte. Damit hatte Graebe das Übel an seiner Wurzel gepackt, denn er ergab sich nun, daß alle bisherigen Syntheseveruche von einer falschen Voraussetzung ausgegangen waren: Bei der Kalischemelze des Euxanthons entstand, wie er feststellte, nicht nur Hydrochinon (1,4-Dihydroxybenzol), sondern neben diesem noch Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol), und zwar zu etwa gleichen Teilen:

"Hiernach war es nun in hohem Grade wahrscheinlich, daß die beiden Hydroxyle in unsymmetrischer Weise in dem Euxanthon enthalten seien, das eine in Bezug auf das Sauerstoffatom in der Para- und das andere in der Metastellung."¹²³⁾

Es war also nichts als eine folgerichtige Konsequenz der korrigierten Analyse, daß Graebe nun nicht länger versuchte, zwei identische Phenolcarbonsäuren miteinander zu kondensieren, sondern jeweils Derivate des Resorcins mit solchen des Hydrochinons, und damit jener beiden Phenole, die dem Euxanthon zugrunde lagen:

"Es hat mich dies veranlasst zu versuchen durch Combination von Resorcin und Hydrochinoncarbonsäure oder von Hydrochinon und Resorcincarbonsäure zum Euxanthon zu gelangen, doch waren die Resultate erfolglos. Dagegen ist mir jetzt die Synthese geglückt und zwar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge von β -Resorcylsäure und Hydrochinoncarbonsäure und Destillation des entstandenen Products."¹²⁴⁾

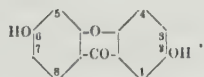
Die lang gesuchte Euxanthonsynthese war also gefunden, als Graebe die β -Resorcylsäure (2,4-Dihydroxybenzoesäure) mit der Hydrochinoncarbonsäure (2,5-Dihydroxybenzoesäure) unter gleichzeitiger Anwesenheit eines dehydrierenden Agens miteinander reagieren ließ.



Diese Reaktion war im Prinzip nichts anderes als eine Variante der schon erwähnten Perkinschen Xanthonsynthese: Der einzige Unterschied zwischen Perkins und Graebes Synthese bestand darin, daß Perkin seinerzeit zwei **identische** Phenolcarbonsäuren (zwei Salicylsäure-Moleküle) miteinander kondensieren ließ und so zum Xanthon gelangte, während Graebe zwei **verschiedenartige Hydroxyphe-** nolcarbonsäuren (β-Resorcyllcarbonsäure und Hydrochinoncarbonsäure) miteinander reagieren ließ und auf diese Weise das Euxanthon erhielt.

Ohne sich darüber Rechenschaft abzulegen, daß die letztgenannten Hydroxycarbonsäuren theoretisch in zweierlei Art miteinander kondensieren können, je nachdem, ob die 2- oder die 4-Position des sich durch Decarboxylierung der β-Resorcyllsäure bildenden Resorcins angegriffen wurde, verkündete Graebe selbstsicher "seine" Euxanthonstrukturformel:

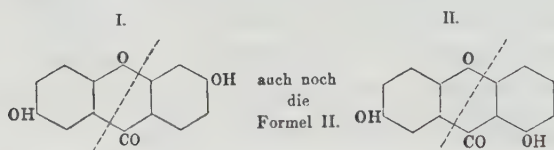
"Wie aus der schon ... mitgetheilten Synthese hervorgeht, ist das Euxanthon als 2,6-Dioxyxanthon aufzufassen, da es aus Hydrochinoncarbonsäure und β-Resorcyllsäure entsteht.



125)

Graebes Euxanthon-Strukturformel war nach den damals ja erst sehr vage formulierten "Substitutionsregeln", die konkrete Aussagen über die "dirigierende Wirkung" eines Substituenten nur für ganz bestimmte, einfache Fälle erlaubten, insofern nicht unplausibel, als sich schon diese ersten "Regeln", wenn auch unbewußt, gewisser sterischer Argumente bedienten, welche wiederum für die Kondensation in 4-Position des Resorcins, d.h. **für** Graebes Formel, sprachen. Daß die beiden Reaktanden aber noch in anderer Weise miteinander kondensieren können, daß Graebes Strukturvorschlag also zumindest noch eine Alternative an die Seite gestellt werden müsse, drückten öffentlich erst Kostanecki und Nessler aus, nachdem es ihnen im Jahre 1891 gelungen war, das Euxanthon durch Kondensation von Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin zu erhalten, eine Reaktion, die Graebe 1889 vergeblich probiert hatte¹²⁶⁾;

"Infolge der von uns neuerdings gemachten Erfahrungen, wonach viele Oxyxanthone auch durch Paarung von Salicylsäuren mit den Phenolen darstellbar sind, erschien es uns fraglich, ob für die Synthese des Euxanthons zwei Oxysalicylsäuren durchaus erforderlich seien. Es konnte vielmehr die Bildung des Euxanthons einerseits durch Condensation einer Resorcincarbonsäure mit Hydrochinon, andererseits durch Paarung der Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin erwartet werden. Der mit β -Resorcylsäure und Hydrochinon ausgeführte Versuch lieferte jedoch kein Euxanthon; dagegen gab das aus Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin erhaltene Destillat an Alkali einen Körper ab, der in grossen, gelben Nadeln sublimierte und mittelst der Natriumamalgamreaction als Euxanthon erkannt werden konnte. Nach dieser Bildungsweise erscheint für das Euxanthon neben der bereits von Gräbe aufgestellten Formel I.



möglich, da die Hydrochinoncarbonsäure an zwei Stellen des Resorcinmoleküls unter Bildung eines Dioxyxanthons eingreifen kann. Welche dieser beiden Formeln in Wirklichkeit dem Euxanthon zukommt, lässt sich mit Sicherheit noch nicht entscheiden."¹²⁷⁾

Wenn die von Graebe ursprünglich vorgeschlagene Formel in diesem Zitat auch falsch wiedergegeben wurde - Graebe hatte das Euxanthon als 2,6-Dihydroxyxanthon aufgefaßt und nicht, wie in Kostaneckis und Nessler's Abhandlung zu lesen steht, als 3,7-Derivat -, so waren die von Kostanecki und Nessler angeestellten Überlegungen doch nicht weniger stichhaltig. 1894 konnte Kostanecki schließlich gewichtige Argumente vorlegen, die eindeutig zugunsten seiner Formel II sprachen, nach der das Euxanthon als 1,7-Dihydroxyxanthon aufzufassen war:

- 1) Ihm war aufgefallen, daß die allgemein anwendbare Darstellungsmethode für Xanthonderivate, nämlich die Kondensation zwischen Hydroxyphenolcarbonsäuren und Phenolen, als Hauptprodukt immer ein 1-Hydroxyxanthonderivat liefert, eine Regel, deren Allgemeingültigkeit nach heutigem Wissen dadurch bestimmt sein dürfte, daß bei der Reaktion zwischen Carbonyl- und Hydroxylgruppe eine Fixierung über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt¹²⁸⁾. Völlig zu Recht stellte er sich die Frage, warum ausgerechnet das Euxanthon dieser Regel widersprechen und **keine** OH-Gruppe in 1-Position tragen sollte.
- 2) Methylierungsversuche an verschiedenen Hydroxyxanthonen hatten ergeben, daß sich die jeweils in 1-Position befindliche Hydroxylgruppe besonders schwer bzw. überhaupt nicht methylieren ließ, so daß Kostanecki 1893 die vage Ver-

mutung aussprach, daß das auffällig inerte Verhalten der 1-Hydroxylgruppe möglicherweise als Argument bei der Strukturaufklärung von Hydroxyxanthonen herangezogen werden könne:

"Die Nichtmethylierbarkeit des 1-Oxyxanthons im Gegensatz zu den erwähnten beiden Isomeren und die partielle Methylierbarkeit des 1,3-Isoeuxanthons deuten auf die Möglichkeit hin, dass die nicht vollständig methylierbaren Oxyxanthone das frei gebliebene Hydroxyl in derselben Stellung wie das 1-Oxyxanthon, also in der Orthostellung zum Carboxyl enthalten. Wie werthvoll aber auch diese Folgerung für die Aufklärung der Constitution der Polyoxyxanthone erscheinen mag, so kann sie doch zu diesem Zwecke nur mit der grössten Vorsicht verworther werden."¹²⁹⁾

Aufgrund all dieser Beobachtungen sollte zu erwarten sein, so argumentierte Kostanecki ein Jahr später, daß das Euxanthon, vorausgesetzt, es wäre wirklich ein 1,7-Dihydroxyxanthon, bei entsprechenden Methylierungsversuchen nur in 7-Stellung methyliert würde, nicht aber in 1-Position. Da tatsächlich nur ein partiell methyliertes Produkt gefaßt werden konnte, folgte er:

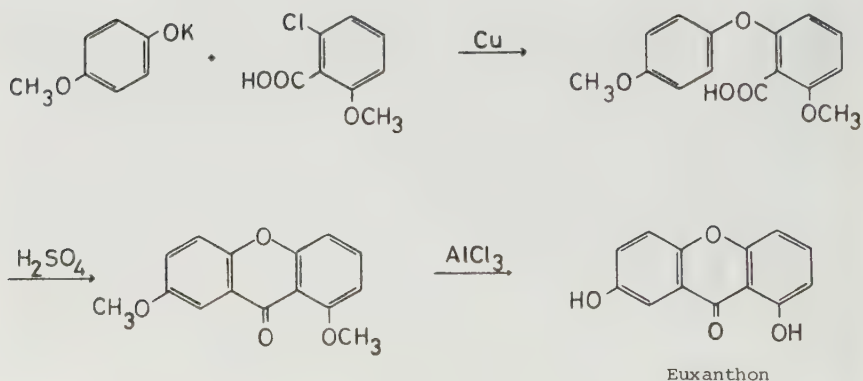
"Mit der Auffassung des Euxanthons als (1,7)-Dioxyxanthon steht auch sein Verhalten beim Methylieren in Einklang. Wir haben ... in sehr guter Ausbeute einen Euxanthonmonomethyläther erhalten. Der Euxanthonmonomethyläther, $C_{13}H_{10}O_2(OCH_3)(OH)$ ¹³⁰⁾ krystallisiert aus Alkohol in gelben Tafeln, die bei 129° schmelzen."

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß Graebe das Problem, das die vollständige Methylierung des Euxanthons und vergleichbar gebauter Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe in 1-Position zur Carbonylgruppe bereitete, im Jahre 1901 im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Anwendbarkeit des Dimethylsulfats nochmals aufgriff¹³¹⁾. Es war ein weiterer Vorzug des von ihm und seiner Arbeitsgruppe so ausgiebig untersuchten Dimethylsulfats, daß mit Hilfe dieses Reagenzes nun auch das Dimethylderivat des Euxanthons zugänglich wurde: in der einschlägigen Arbeit, die Graebe zusammen mit R.H. Aders¹³²⁾, dem Sohn seiner in England verheirateten Cousine Helene, veröffentlichte, heißt es:

"Wie von Herzig nachgewiesen wurde, lässt sich im Euxanthon ein Hydroxyl leicht, das andere aber nur schwierig alkyliren. Im Dimethylsulfat besitzen wir nun, worauf vor kurzem Ullmann und Wenner hingewiesen haben, ein ausgezeichnetes Methylierungsmittel. Es erschien uns daher von Interesse, das Verhalten desselben gegen Euxanthon zu untersuchen. Aus unseren Versuchen hat sich ergeben, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur ausser dem von v. Kostanecki beschriebenen gelben Methyläther des Euxanthons auch der Dimethyläther, aber nur in geringerer Menge entsteht."¹³³⁾

Doch zurück zur Strukturaufklärung des Euxanthons: aufgrund der von Kostanecki vorgebrachten Argumente war es nun sehr wahrscheinlich geworden, daß das Euxanthon als 1,7-Dihydroxyxanthon betrachtet werden müsse. Unwiderlegbar bewie-

sen wurde diese Ansicht aber erst 1906, und zwar durch den Graebe-Schüler Fritz Ullmann, dem eine Euxanthon-Synthese gelang, bei der der gesamte Reaktionsablauf eindeutig nur das Entstehen des 1,7-Dihydroxyxanthons erlaubte. Bei dieser Euxanthon-Synthese, die die von Kostanecki aufgestellte Strukturformel endgültig bestätigte, bediente sich Ullmann im Prinzip einer Variante der von ihm aufgefundenen und nach ihm benannten "Ullmann-Reaktion", nach der Diphenylderivate in einer durch Kupferpulver bzw. Kupferbronze katalysierten Reaktion aus Arylhalogeniden zugänglich sind. Ullmann ließ, wie im nachfolgenden Reaktionsschema angegeben, 6-Chlor-2-methoxy-benzoesäure unter Anwendung von Kupfer als Katalysator mit Hydrochinonmonomethylether kondensieren und erhielt auf diese Weise den Euxanthondimethylether, den er durch AlCl_3 entmethylierte¹³⁴⁾:



Mit gutem Recht konnte Ullmann nun behaupten:

"Es gelang uns nun, den Euxanthondimethyläther mittelst einfacher Reactionen aufzubauen und hierdurch den endgültigen Beweis zu liefern, dass die von v. Kostanecki vertretene Formel dem Euxanthon zukommt."¹³⁵⁾

16.5.3. Die Einführung des Methylierungsmittels

Dimethylsulfat

Daß Graebe sich in den Jahren 1901-1906 nochmals mit dem Problem der Methylierung phenolischer OH-Gruppen beschäftigte und dabei - allerdings unter Anwendung völlig neuer Synthesemethoden - ähnliche präparative Probleme bearbeitete, wie fast 40 Jahre zuvor¹³⁶⁾, wurde maßgeblich durch eine Arbeit seiner Schüler Fritz Ullmann und Paul Wenner angeregt:

"Nachdem Ullmann und Wenner gezeigt hatten, dass das Dimethylsulfat ein ausgezeichnetes und bequemes Mittel ist, um Phenole in die entsprechenden Methyläther überzuführen, hatte ich es unternommen, ältere Untersuchungen über aromatische Methoxysäuren wieder aufzunehmen und zu ergänzen."¹³⁷⁾

Ullmann und Wenner hatten sich im Jahre 1900 mit Versuchen beschäftigt, die darauf abzielten, eine Quaternierung des heterocyclischen Stickstoffatoms in Acridinderivaten zu erreichen. Da die gewünschten Reaktionen mit Alkylhalogeniden nur unter sehr scharfen Reaktionsbedingungen vor sich gingen, suchten sie nach einem milderen Alkylierungsmittel, das sie endlich im Dimethylsulfat fanden. Dieses allgemein und bequem anwendbare Reagens fesselte ihre Aufmerksamkeit und schon im Jahre 1900 betonten sie:

"Soweit sich die Resultate übersehen lassen, zeigt sich, dass Dimethylsulfat in allen Fällen das Jodmethyl ersetzen kann, aber meistens noch bedeutend rascher und besser als dieses reagiert."¹³⁸⁾

Mit diesem Hinweis lösten sie in der Folgezeit eine Flut von Arbeiten über präparative Anwendungsmöglichkeiten des Dimethylsulfats aus, ein Thema, das bis zu Graebes Rücktritt im Jahre 1906 eines der Hauptarbeitsgebiete des Genfer Laboratoriums war.

Es muß betont werden, daß Ullmann und Wenner aber nicht die Entdecker des Dimethylsulfats sind: Dieses war schon 1835 als reine Substanz isoliert und beschrieben worden, und zwar von Jean Baptiste Dumas und Eugène Peligot (1811-1890), die es seinerzeit bei der Destillation einer Mischung von Schwe-

felsäure und Methanol (Holzgeist) erhalten hatten¹³⁹⁾. Obwohl die beiden Franzosen schon damals ausdrücklich auf die große Reaktivität des Dimethylsulfats hingewiesen hatten:

"Le sulfate de méthylène présente des propriétés fort importantes en ce qu'elles permettent de produire à son aide toutes les combinaisons analogues du méthylène. ... En le distillant sur du benzoate de potasse on obtient du benzoate de méthylène. En le chauffant avec du formiate de soude bien sec, on obtient du formiate de méthylène. ..." ¹⁴⁰⁾,

wurde es in den sechzig auf seine Entdeckung folgenden Jahren so gut wie nie als Alkylierungsmittel benutzt. Man bediente sich vielmehr des ebenfalls von Dumas und Péligot entdeckten Methyljodids¹⁴¹⁾, das auch in industriellem Maßstab das klassische Methylierungsmittel schlechthin war, trotz seiner Nachteile, die hauptsächlich in seinem hohen Preis und seiner großen Flüchtigkeit bestanden. Es sei daran erinnert, daß Graebe im Jahre 1864 während seiner kurzen Zeit als Industriechemiker in Hoechst bei der Darstellung des durch Methylierung von Rosanilin gewonnenen Jodgrüns selber unliebsame Bekanntschaft mit dem leicht flüchtigen und deshalb nur in geschlossenen Gefäßen zu handhabenden Methyljodid gemacht hatte und diesem eine chronische Augenentzündung verdankte¹⁴²⁾. Zwar gab es gelegentlich Versuche, statt des Methyljodids, das immerhin den Vorteil hatte, leicht darstellbar zu sein, andere Methylierungsmittel wie z.B. das Monomethylsulfat¹⁴³⁾ zu benutzen. Solche Versuche hatten aber keinerlei Breitenwirkung, so daß die Alkyljodide nach wie vor die allgemein üblichen Alkylierungsmittel blieben.

Das Dimethylsulfat war seit seiner Entdeckung im Jahre 1835 also mehr oder weniger in Vergessenheit geraten. Es ist daher zweifellos Ullmanns und Wenners Verdienst, dieses bis heute großtechnisch äußerst wichtige Reagens wieder ins Bewußtsein der wissenschaftlich arbeitenden Chemiker zurückgerufen zu haben, wobei aber betont werden muß, daß sie mit ihrer Untersuchung aus dem Jahre 1900 in erster Linie die **wissenschaftliche** Welt auf das Dimethylsulfat aufmerksam machten. Wie aus einem im Jahre 1896 von der "Société Chimique des Usines du Rhône"¹⁴⁴⁾ eingereichten Patent zu ersehen ist, wurde das Dimethylsulfat, das bei der Antipyrinfabrikation als Nebenprodukt anfiel¹⁴⁵⁾, in der **chemischen Industrie** nämlich mindestens schon vier Jahre vor Ullmanns und Wenners "Wiederentdeckung" genutzt. Graebes nachfolgend wiedergegebene Schilderung der Zusammenhänge legt die Vermutung nahe, als sei die Anregung, nach weiteren Anwendungsmöglichkeiten für das Dimethylsulfat zu suchen, gezielt von der chemischen Industrie ausgegangen, die naturgemäß stark daran interessiert gewesen sein dürfte, ein möglichst breites Einsatzspektrum für das zwangsläufig anfallende Nebenprodukt zu erschließen:

"Erst in neuester Zeit ist der grosse Werth des Dimethylsulfats als Methylierungsmittel erkannt worden. Der Anstoss ging von der Industrie aus; Herr Balazard, Chemiker der Société chimique des Usines du Rhône in St. Fons, suchte nach einer Verwerthung des in der Antipyrinfabrikation aus den Methylierungsapparaten entweichenden Methyläthers. Er benutzte ihn zur Darstellung des Dimethylsulfats, welches dann seit 1895 in der genannten Fabrik technisch gewonnen wird. Auch das erste Patent, welches das Dimethylsulfat benutzt, wurde von den Usines du Rhône eingereicht; es betrifft die Bildung von Vanillin aus Protocatechualdehydkohlensäureester, also die Methylierung eines Phenolhydroxyls."¹⁴⁶⁾

In der Folgezeit wurden im Genfer Universitätslaboratorium sehr umfangreiche Untersuchungen ausgeführt, um Einsatzbereich und Anwendungsmöglichkeiten des Dimethylsulfats auszuloten. Die verschiedenartigsten Substanzen und Substanzklassen wurden Methylierungsversuchen unterzogen: Acridin-, Chinolin-, Phenazon- und Salicylsäurederivate, um nur einige zu nennen. Graebe und sein Labor arbeiteten also sehr praxisorientiert, denn die meisten der eingesetzten Stoffe hatten damals schon große Bedeutung für die Pharma- bzw. Farbenindustrie erlangt und man erhoffte sich nicht zu Unrecht, durch Methylierung die Basizität der Moleküle und damit ihre Löslichkeitseigenschaften bzw. färberischen und therapeutischen Qualitäten beeinflussen zu können. Das Interesse, das man im Genfer Labor - und bald darauf nicht nur dort - an der Untersuchung des Verhaltens dieser Stoffklassen gegenüber Dimethylsulfat hatte, war ganz offenbar also kein rein akademisches, sondern, wie die nachfolgenden Zitate beweisen, maßgeblich durch die Hoffnung motiviert, mit Hilfe des neuen Reagenzes technisch interessante, d.h. färberisch oder pharmazeutisch nutzbare Stoffe zu finden. Besonders hervorzuheben ist, daß Graebe, der dem Thema "Methylierung mit Dimethylsulfat" eine ansehnliche Reihe von Arbeiten widmete, in diesem Zusammenhang einige Naturstoffe erstmals synthetisch gewinnen konnte, so z.B. die beim Abbau vieler Naturprodukte (z.B. Anthocyanin, Lignin, Sinapinsäure) entstehende Syringasäure (3,5-Dimethylgallussäure)¹⁴⁷⁾ und die Sinapinsäure (3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtsäure)¹⁴⁸⁾, ihrerseits ein Abbauprodukt des in weißem und schwarzem Senf vorkommenden Sinalbins. In Graebes einschlägigen Publikationen ging es aber nicht nur um die rein präparative Seite, sondern gleichzeitig immer auch um die theoretische Durchdringung und Interpretation der von ihm bearbeiteten Probleme. Es ist recht leicht, den Grund für dies auffallende theoretische Interesse ausfindig zu machen: Wie im letzten Kapitel deutlich wurde, konnte es nicht nur für synthetische Probleme wichtig sein, genau zu wissen, unter welchen Reaktionsbedingungen eine bestimmte Hydroxylgruppe nun methylierbar war; gerade am Beispiel des Euxanthons fiel ja ins Auge, daß solche Kenntnisse unter Umständen auch entscheidende Argumente bei

einer Strukturaufklärung zu liefern vermochten, z.B. wenn es darum ging, den genauen Substitutionsort einer Hydroxylgruppe zu bestimmen¹⁴⁹⁾. Verständlicherweise beschäftigte sich Graebe deshalb vor allem mit folgenden Fragestellungen:

- 1) Er wollte herausfinden, unter welchen Versuchsbedingungen beide Methylgruppen des Dimethylsulfats für Methylierungszwecke nutzbar seien und stellte dabei fest, daß bei Anwendung höherer Temperaturen auch der zweite Methylrest übertragen wird:

"Aus den bisher vorliegenden Angaben über Methyliren mittelst Dimethylsulfat geht hervor, dass immer nur eins der beiden Methyle in Wirkung tritt. ... Ich habe daher versucht, bei der Bildung des Anisols auch das zweite Methyl des Dimethylsulfats zu verwerthen. Wie weiter unten angegeben ist, lassen sich recht gut zwei Mol. Phenol durch ein Mol. Dimethylsulfat in Anisol verwandeln; es erfolgt hierbei das Methyliren in zwei aufeinander folgenden Reactionen, von denen die erstere rasch und bei niedriger Temperatur erfolgt, während die zweite eine höhere Temperatur erfordert und längere Zeit in Anspruch nimmt. ... Auch bei der Bildung der Ester, mit Hülfe von Dimethylsulfat können beide Methyle in Wirkung treten. ..." ¹⁵⁰⁾

- 2) Ferner beschäftigte ihn das Problem der Selektivität des Dimethylsulfats, die zu kennen immer dann wichtig war, wenn es in einem Molekül mehrere methylierbare Gruppen gab. Seine Beobachtungen demonstrierten die Priorität der OH-Gruppen vor der Carboxyl-Gruppe und zeigten, daß neben der Verätherung des aromatischen Hydroxyls in geringem Umfang immer auch eine Veresterung des Carboxyls stattfindet:

"Bei allen Methylirungen der Oxybenzoesäuren in alkalischer Lösung durch Dimethylsulfat entstehen neben den Methoxysäuren immer auch die Methylester derselben und zwar meist in Mengen von 15-20 pC." ¹⁵¹⁾

- 3) Eng mit der Bearbeitung des eben genannten Problems der Selektivität war die Frage verknüpft, unter welchen Bedingungen die zur Carboxylgruppe orthoständigen Hydroxyle zu veräthern seien. Diese reagierten, wie Graebe beobachtet hatte, im Gegensatz zu den Hydroxylgruppen in Meta- und Para-Position nämlich nur unter speziellen Bedingungen:

"Bei der Ueberführung der Oxybenzoesäuren in Methyläthersäuren mittelst Dimethylsulfat hat sich als allgemeine Regel ergeben, dass die in Meta- und Parastellung befindlichen Hydroxyle viel leichter zu methyliren sind wie die in Orthostellung, wie dies auch schon früher beim Methyliren mit Jodmethyl beobachtet wurde." ¹⁵²⁾

Auffallend an Graebes Untersuchung ist, daß er hier offenbar auf das Problem der "sterischen Hinderung" gestoßen war, es aber nicht beim Namen nannte, obwohl es ihm aus verschiedenen Quellen durchaus vertraut gewesen sein mußte: Sein damaliger, von ihm Ubrigens sehr geschätzter Mitarbeiter Friedrich Kehr-

mann (1864-1929) war nämlich gerade auf diesem Gebiet eine Art Pionier¹⁵³⁾. Kehrmann hatte schon 1888 bei dem Versuch, substituierte Chinone in ein Oxim zu überführen, bemerkt, daß "weniger die Natur der Substituenten (Halogen oder Alkyl) als vielmehr die Besetzung der neben dem Chinonsauerstoff befindlichen Orthostellen durch diese Gruppen, letztere des Austausches gegen die Isonitrosogruppe unfähig macht"¹⁵⁴⁾. Auch der Arbeitskreis um Victor Meyer, Graebes altem Freund aus der Berliner und Züricher Zeit, hatte sich in den Jahren zwischen 1894 und 1897 sehr intensiv mit dem Phänomen der sterischen Hinderung beschäftigt: Es war Victor Meyer, der 1894 zeigte, daß sich die Carboxylgruppe von Benzoessäurederivaten nur sehr schwer verestern läßt, wenn deren 1- und 5-Stellung (d.h. also die beiden ortho-Positionen) substituiert sind. Diese Erscheinung, im Laborjargon kurz "Esterregel" genannt, wurde schon 1895 als ein Spezialfall von sterischer Hinderung apostrophiert¹⁵⁵⁾. Um so mehr muß es erstaunen, daß Graebe nicht die Gelegenheit ergriff, seine Beobachtung mit einem damals schon bekannten Begriff zu belegen. Doch wir wollen über diesem kleinen Vorbehalt nicht vergessen, daß es ohne Zweifel Graebes Arbeiten (mit) zu verdanken war, daß das Dimethylsulfat seit der Jahrhundertwende breite Anwendung in der chemischen Industrie fand. Allerdings mußte man anfangs erst noch lernen, mit dieser cancerogenen, hochgiftigen Substanz umzugehen, die sich als besonders tückisch erwies, weil sie keinen charakteristischen Geruch hatte und während der eigentlichen Einwirkungszeit auch keine auffälligen Reizungen bewirkte: Bereits im Jahre 1900 ereigneten sich in einem Mannheimer bzw. in einem Hanauer chemischen Betrieb zwei schwere Vergiftungsfälle¹⁵⁶⁾ - kurz darauf wurden weitere bekannt¹⁵⁷⁾ -, die jedes Mal dadurch verursacht worden waren, daß Arbeiter Dämpfe von Dimethylsulfat eingeatmet oder sich die Flüssigkeit auf die Kleider getropft hatten, ohne diese zu entfernen¹⁵⁸⁾. Wegen des symptomfreien Intervalls bis zur Ausbildung der typischen Vergiftungszeichen wurde das Dimethylsulfat zu Beginn des 20. Jahrhunderts mit dem Phosgen gleichgesetzt und im Ersten Weltkrieg ähnlich wie Phosgen als Kampfstoff verwendet.

16.5.4. Formen der Zusammenarbeit zwischen Graebe und der chemischen Industrie

Im letzten Kapitel lernten wir abermals einen Themenkomplex kennen, mit dem sich Graebe nur deshalb beschäftigte, weil die chemische Industrie - in diesem Fall die "Société chimique des Usines du Rhône" in St. Fons bei Lyon - ihr ausdrückliches Interesse an der wissenschaftlichen Untersuchung dieses Gebietes bekundet hatte. Da wir im Verlaufe dieser Dissertation immer wieder auf das Phänomen gestoßen sind, daß der Hochschullehrer Graebe in seinem Universitätslabor Fragestellungen bearbeiten ließ bzw. selbst bearbeitete, die ihm von der chemischen Industrie unmittelbar vorgeschlagen worden waren, wollen wir im hier vorliegenden Abschnitt eine Art Bilanz ziehen und in einer Gesamtchau zusammenstellen, welche Formen die offenkundig sehr intensive Kooperation zwischen Graebe und der chemischen Industrie im einzelnen annahm.

1) Grundsätzlich kann man sagen, daß beide Seiten Vorteile aus dieser Zusammenarbeit zogen, auch wenn Graebe, wie bereits mehrfach ausgeführt, hinnehmen mußte, daß er sich bei der Publikation seiner Forschungsergebnisse strikt den Wünschen seiner Auftraggeber zu beugen hatte¹⁵⁹⁾, was gleichermaßen natürlich auch für alle seine Kollegen galt, die ähnliche Bündnisse mit der Industrie eingegangen waren. Zwar nutzte er jede sich bietende Gelegenheit, um auf die Nachteile aufmerksam zu machen, die diese restriktive Informationspolitik für die Weiterentwicklung der Wissenschaft mit sich brachte, doch drang er mit dieser Kritik nur selten durch. Im allgemeinen blieb es dabei, daß aktuelle Forschungsergebnisse der Öffentlichkeit nur mit erheblicher zeitlicher Verzögerung bekannt gegeben wurden - wenn überhaupt. Immer wieder klagte Graebe:

"Es bleibt häufig so viel werthvolles Material in den Akten der Fabriken begraben, was ja im allgemeinen chemischen Interesse zu bedauern ist."¹⁶⁰⁾

2) Ohne jeden Zweifel wurde Graebe durch seine Kontakte zu Industriechemikern wie Heinrich Caro, Carl Glaser, Heinrich Brunck, René Bohn, Carl Duisberg, Robert Bindschedler, Adolf Brüning und vielen anderen mehr von der monotonen und zeitraubenden Darstellung und teilweise auch Reinigung gewisser Grundchemikalien befreit, die ihm die genannten Herren bzw. deren Firmen auch in größeren Quantitäten zur Verfügung stellten, und zwar häufig gratis. So hieß es etwa in einem Schreiben, das das Verkaufsbüro des "Vereins für Chemische Industrie" an Graebe richtete:

"Sehr geehrter Herr Professor! Aus Ihren freundlichen Zeilen vom 27. ds. ersehen wir mit Vergnügen, dass unsere Präparate Ihrem Zweck entsprechen. In den Fällen, wo es sich um wissenschaftliche Arbeiten handelt, haben wir immer dem Grundsatz gehuldigt, die Präparate, so weit wir können, ohne Berechnung zu

liefern & möchten in dem vorliegenden Fall umsoweniger hiervon eine Ausnahme machen, als wir von dem Dimethylaether ziemlich erhebliche Mengen besitzen. Wollen Sie uns also bitte nur schreiben, wieviel Sie für Ihren Zweck benötigen, so werden wir es Ihnen gern zugehen lassen."¹⁶¹⁾

Um an eine derartige Materiallieferung zu gelangen, bedurfte es Üblicherweise nur eines "Bettelbriefes", der so klingen konnte wie der folgende:

"Schließlich noch eine Bitte, kann ich von der Bad. Anilin & Soda Fabrik 1/2 oder 1 $\frac{1}{2}$ Phtalsäure bald aquiriren? ... Ich habe einige Versuche mit Diphtalyl vor, welche ich gerne vor Anfang August abschließen würde. Können Sie mir etwas ablassen, dann bitte ich um sofortige freundliche Übersendung."¹⁶²⁾

Allerdings hatten diese Chemikalienlieferungen, zumal die kostenlosen, auch einen kleinen Pferdefuß, der sich immer dann bemerkbar machte, wenn eine Untersuchung, die mit "Industriespenden" durchgeführt worden war, zu technisch interessanten Resultaten geführt hatte. In einem solchen Falle machte die jeweilige "Stifterfirma" nämlich Üblicherweise das Recht geltend, die mit "ihren" Materialien erarbeiteten Ergebnisse auch verwerten zu dürfen, was im Falle einer geplanten Publikation unter Umständen bedeutete, daß der jeweilige Hochschullehrer der Firma ein gewisses Mitspracherecht einräumen mußte. Besonders deutlich machten die Bayer-Werke in Elberfeld in einem Schreiben an Graebe darauf aufmerksam, daß sie gegebenenfalls auf ihren solchermaßen erworbenen "Ansprüchen" bestehen würden:

"Wir ... sind selbstverständlich gern bereit, Ihnen das zu Ihrer Untersuchung erforderliche Material zur Verfügung zu stellen, indem wir annehmen, daß etwa aus dieser Untersuchung hervorgehende technisch brauchbare Resultate uns von Ihnen in erster Linie angeboten werden."¹⁶³⁾

Obwohl also auch bei solchen "Chemikalien-Geschenken" sehr oft nach dem Grundsatz "do, ut des" verfahren wurde, waren sie andererseits angesichts knapper Institutsetats aber auch eine wertvolle Hilfe, denn sie ermöglichten es einem Ordinarius, eine große Zahl von Praktikanten und Doktoranden mit Material und aktuellen, d.h. industrierelevanten Themen zu versorgen (Abb. 38). Da Graebe auch in seinem neuen Genfer Institut sehr sparsam haushalten mußte, war er für diese Form der Unterstützung und Förderung besonders dankbar. Noch viele Jahre nach Graebes Emeritierung erinnerte sich Herman Decker mit folgenden Worten an das finanzpolitische Geschick seines ehemaligen Genfer Lehrers:

"Hier in Berlin kommt noch dazu, dass das Studium für den Studenten sehr teuer geworden ist. Was hier für Präparate und Glassachen hinausgeworfen wird, ist einfach unglaublich. Bei Ihrer sparsamen und umsichtigen Wirtschaft in Genf könnten wir 10 Jahre mit dem auskommen, was hier in einem in die Müllkästen spaziert."¹⁶⁴⁾

Und:

"Ich habe die ganze Zeit über, an die Genfer Jahre zurückdenken müssen, wo Sie es verstanden haben, mit unendlich kleineren Mitteln unter viel schwierigeren Verhältnissen und auf ein minderwertiges Studentenmaterial angewiesen, doch eine Stätte zu schaffen, die für wissenschaftliche Produktion in hohem Grade geeignet war."¹⁶⁵⁾

3) Obwohl Graebes Studenten und Doktoranden recht häufig - und vielleicht auch ohne es im Einzelfall immer zu wissen - in die Kooperation einbezogen wurden, die ihr Lehrer mit der chemischen Industrie unterhielt, so profitierten sie andererseits auch wieder von diesen Kontakten, und zwar insbesondere dann, wenn sie ihre Ausbildung abgeschlossen hatten und im Begriffe waren, im Berufsleben Fuß zu fassen. Sehr häufig war es nämlich Graebe, der seinen ehemaligen Mitarbeitern durch entsprechende Empfehlungsschreiben eine Stelle in der Industrie vermittelte, wobei er potentiellen Arbeitgebern über menschliche und fachliche Qualitäten der Bewerber sehr offen Rede und Antwort stand. Da gab es durchaus Schüler, denen er von vornherein ein eher zurückhaltend formuliertes Zeugnis ausstellte und damit in der Tat bewirkte, daß sie keine Stelle in der Farbstoffindustrie fanden. Derartige war z.B. bei Robert Gnehm der Fall, der mit seiner Bewerbung bei den Farbenfabriken von F. Bayer & Co in Elberfeld nicht durchdrang, weil Graebe ihm attestiert hatte, "daß es ihm [d.h. Gnehm] namentlich anfangs sehr an Fleiß gefehlt habe"¹⁶⁶⁾. Graebes Urteil wog also schwer, so daß sich derjenige, den er mit allem Nachdruck empfahl, bei der Stellensuche sehr gute Chancen ausrechnen konnte. Interessanterweise versuchte Graebe bei seinen Bewertungen durchaus, von den Anforderungen, die er als Wissenschaftler an einen Mitarbeiter zu stellen pflegte, zu abstrahieren und sich, gestützt auf seine eigene Industrieerfahrung, zu überlegen, ob der betreffende Schüler wohl eher für die Forschung, die Produktion oder den Verkauf zu gebrauchen wäre. Auch dabei verließ man sich seitens der Industrie offensichtlich sehr gerne auf Graebes Menschenkenntnis, denn in den meisten uns bekannten Fällen wurden seine diesbezüglichen Empfehlungen durchaus berücksichtigt. So wurde Fortunato Consonno, der in Genf Chemie studiert hatte und später Professor an der Technischen Hochschule Turin wurde, sicherlich nur deswegen als "Reisender", d.h. als Handelsvertreter, von den Bayer-Werken engagiert, weil Graebe seinen ehemaligen Privatassistenten für ungewöhnlich kontaktfreudig hielt und ihm folgende Beurteilung mit auf den Weg gegeben hatte:

"Ihr geehrtes Schreiben vom 8 d. beantworte ich Ihnen durch eine beste Empfehlung von Herrn Dr. Fortunato Consonno. Derselbe hat sich chemisch gut ausgebildet und ist sehr fleißig und strebsam. Arbeiten, die ihm übertragen werden und für welche ihm die Richtung angegeben wird, kann er gut und auch selbstständig [sic!] ausführen. Ob er dagegen aus sich heraus Neues produciren wird, kann ich seinen bisherigen Leistungen nach nicht beurtheilen. An Streben wird

es ihm dagegen nicht fehlen. Als er bei mir Privatassistent war, hatte ich anfangs nöthig seinen Eifer etwas zu zügeln, doch hatte er sich bald ein ruhigeres und gutes Arbeiten angewöhnt. Sehr geeignet wird er vor Allem im Verkehr mit Kunden sein. Auch glaube ich, daß er mit Arbeitern sehr gut auskommen wird. Es würde mich freuen, wenn Sie für Herrn Consonno in Ihrem Geschäft Verwendung finden würden. Auch glaube ich, daß Sie mit ihm zufrieden sein werden."¹⁶⁷⁾

4) Die chemische Industrie war, zumindest solange fabrikseigene Forschungslaboratorien noch unüblich waren, unbedingt darauf angewiesen, gewisse Forschungsaufträge an qualifizierte Hochschulchemiker zu vergeben. So bekannte der Industriechemiker Carl Duisberg (1861-1935) in einem Brief an Graebe ganz offen, für die Ausarbeitung von Reaktionen, die nicht unmittelbar technisch nutzbar zu werden versprochen, keine Zeit zu haben:

"Leider fehlt mir, wie jedem in der Technik praktisch thätigen Chemiker die Zeit, mich ausschließlich wissenschaftlich zu beschäftigen. So lange eine Reaction verspricht, technisch interessante Resultate zu geben, solange wird dieselbe wissenschaftlich verfolgt, sobald aber die Resultate erzielt sind, oder die erzielten Resultate werthlos, muss für den Techniker das wissenschaftliche Interesse hinter dem technischen Drang nach vorwärts zurücktreten und wir armen Techniker uns neuen Reactionen zuwenden. So ist es auch mit dem Benzidinsulfon, das mich längere Zeit in technischer Richtung beschäftigte, ergangen. Ich habe dann aber, als die aus ihm zu erzielenden Farbstoffe wenig wertvoll waren, und nur die Sulfosäuren desselben interessante Farbkörper lieferten, dasselbe bei Seite gesetzt. Mit Freude begrüße ich daher Ihre Absicht, welche darauf hinzielt, zu versuchen ob sich das Benzidinsulfon in das ... Diphenylensulfon Überführen lässt."¹⁶⁸⁾

Sehr oft ging es bei den Aufgaben, die einem mit der chemischen Industrie kooperierenden Hochschulchemiker damals gestellt wurden, schlicht darum, bestimmte Produkte, die technisch schon längst fabriziert wurden, sozusagen im nachhinein zu analysieren und ihre Struktur aufzuklären. Diese Aufgabenteilung, die dem Hochschullehrer und seinen Mitarbeitern also weitgehend die Funktion eines "ausgelagerten" Analysenlabors zuschrieb, läßt sich gerade am Beispiel Graebes sehr gut aufzeigen. Mit seinen Überwiegend praxisorientierten Arbeiten trug Graebe wiederholt dazu bei, bereits etablierten Produktionsprozessen nachträglich eine wissenschaftliche Basis zu unterlegen.

5) Zusammen mit Liebermann war Graebe der erste Hochschulchemiker, dessen vertragliche Bindung an die chemische Industrie - konkret: die BASF - nachweisbar ist: Mit dem Alizarinvertrag vom 29.5.1869 hatte sich die BASF Graebes fachlichen Rat auf Dauer zugesichert¹⁶⁹⁾. Erst später, d.h. seit der Mitte der siebziger Jahre, wurden in ähnlicher Weise weitere Hochschulchemiker von der Industrie verpflichtet, wobei die jeweils abgeschlossenen Verträge keineswegs stereotyp, sondern im Gegenteil individuell sehr verschieden gehalten waren: Im Falle Graebes wissen wir lediglich davon, daß er sich auch nach der Aufhe-

bung des Alizarinvertrages im Jahre 1876 dazu bereit erklärt hatte, die BASF weiterhin "mit Rath zu unterstützen und jede Auskunft, soweit es in seinem Erachten stand, zu ertheilen"; Einzelheiten über die Art der Zusammenarbeit und allenfalls projektierte finanzielle Gegenleistungen der Fabrik wurden anscheinend nicht festgelegt oder sind in schriftlicher Form nicht mehr faßbar. Daß es konkreter formulierte "Beraterverträge" damals aber schon gegeben hat, daß ein solcher Vertrag einem Hochschullehrer unter Umständen zu beträchtlichen Nebeneinnahmen verhalf, wissen wir dagegen aus einem Brief Victor Meyers, den dieser im September 1883 an seinen ehemaligen Lehrer Adolph Baeyer schrieb. Darin berichtete Meyer, daß die BASF ihm, Emil Fischer und Adolf Baeyer ein finanziell ungemein attraktives Angebot gemacht habe, um die drei zweifellos besonders bedeutenden Professoren und ihr fachliches "know-how" fest an die Firma zu binden. Obwohl wir durch nichts belegen können, ob Graebe jemals die Gelegenheit hatte, auf einen ähnlich lukrativen Beratervertrag einzugehen, wollen wir Victor Meyers Brief an dieser Stelle wiedergeben, denn er vermittelt ein eindrucksvolles Bild von den Konditionen, zu denen ein solches Bündnis ausgehandelt wurde:

"E. Fischer war in Ludwigshafen, wo ihm Engelhorn Namens der Fabrik folgendes proponirte: Sie [d.h. Baeyer] , E[mil] F[ischer] und ich sollen einen chemischen Beirath der Fabrik bilden. Die Verpflichtungen wären, uns für die Fabrik zu interessiren, vielleicht einmal pro Jahr durch dieselbe zu gehen, Rätze zu geben, gelegentlich Anfragen zu beantworten etc. Machen wir Entdeckungen, so sollen wir sie der Fabrik zuerst anbieten, dann muss aber jede einzeln abgekauft und honorirt werden. Dafür bieten sie uns Jedem ein Jahrgehalt von "wenigstens MK 5000".- Nun sind E[mil] F[ischer] u. ich verschiedener Ansicht. E[mil] F[ischer] sagt: er wolle zustimmen[,] aber für 10.000 Mk per Jahr, da ihm Engelhorn sagte, auf Geld käme es gar nicht an. - Ich meine, wir sollten ohne Markten ja sagen und mit dem ersten Angebot von 5000 zufrieden sein. Denn das ist für die Leute eine Bagatelle, da behalten wir unsere Freiheit, können viel oder wenig thun, ohne uns gedrückt zu fühlen. Empfangen wir aber 10.000 Mk - das ist genau mein ganzes Einkommen in Zürich - so würde es uns, oder mich wenigstens, vielleicht geniren, dafür mal ein Jahr lang den Leuten gar nichts zu leisten; während bei Mk 5000 solche Gene wegfällt. Da wir verschiedener Meinung sind, möchte ich vor Allem Ihre Meinung kennen lernen. Wahrscheinlich haben Ihnen die Mannheimer schon geschrieben - oder wenn nicht, so kennen sie ihre Adresse momentan nicht. Was mich betrifft, so hat Engelhorn E[mil] F[ischer] beauftragt, mir die Proposition zu machen. Ich bin übrigens gar nicht eigensinnig, würde mich Ihrer und E[mil] F[ischer]'s Ansicht wohl gern fügen, aber mir will scheinen, als sei es das Klügere, ohne über die Summe ein Wort zu verlieren, abzumachen ... P.S. Obiges las ich eben E[mil] F[ischer] vor; er bittet mich, seinen Standpunkt so zu formuliren: 5000 Mk sei zu wenig, um Etwas dafür zu thun, zu viel aber, um gar nichts dafür zu leisten. Für 10 000 könne man aber gern schon etwas thun."-¹⁷⁸⁾

6) Obwohl sich eine vertraglich besiegelte Kooperationsvereinbarung nur zwischen Graebe und der BASF nachweisen läßt, nicht aber zwischen Graebe und anderen Teerfarbenfabriken, bedeutete dies nicht, daß Graebe sich gegenüber Kon-

takten zu anderen Firmen völlig verschlossen hätte. Zweifellos war die Zusammenarbeit zwischen ihm und der BASF aber besonders eng und intensiv, was sicherlich auch der Ausstrahlung und dem Organisationstalent des BASF-Direktors Heinrich Caro zu verdanken war. Als geschickter Koordinator verstand Caro es wie kaum ein anderer, die Arbeitsrichtungen aller mit der BASF kooperierender Hochschulchemiker langfristig vor auszuplanen und in den Dienst der Firma zu stellen. Immer wieder bat er Graebe, ihn doch über laufende Aktivitäten und Projekte an dessen Universitätsinstitut zu informieren, und ihm, Caro, damit das Aufstellen eines "Arbeitsplanes" zu ermöglichen:

"Ueberhaupt wäre es mir lieb, den Plan Ihrer ferneren Untersuchungen kennen zu lernen, damit ich Sie mit Praeparaten etc. unterstützen kann."¹⁷¹⁾

Oder:

"Es wäre mir nun recht wünschenswerth und durch die Sachlage geboten, wenn wir uns über einen neuen und möglichst umfassenden Arbeitsplan verständigen könnten, damit Ihnen nach Schluß der Ferien sofort die nöthigen Präparate zur Verfügung stehen. So vieles ist doch noch in der Schwebe, was unter allen Umständen klar gestellt werden muß."¹⁷²⁾

An dem letzten Zitat wird besonders deutlich, daß die enge Verflechtung von Hochschulwissenschaft und chemischer Industrie natürlich zwangsläufig auch bedeutete, daß ein Universitätsprofessor bei der Wahl seiner Arbeitsgebiete nicht mehr frei war, sondern der Industrie eine externe Lenkung und Einflußnahme zugestehen mußte: Nur dann konnte er damit rechnen, daß seine Forschungen durch Präparate- und Chemikalienlieferungen großzügig unterstützt wurden.

7) Graebe war nicht nur für die BASF forschend und beratend tätig, sondern kooperierte gleichzeitig noch mit etlichen anderen deutschen, schweizerischen und in seiner Genfer Zeit gelegentlich auch mit französischen Firmen. Am intensivsten waren zweifellos seine Kontakte zur BASF, doch läßt sich auch eine zeitweilige Zusammenarbeit mit den Farbwerken in Hoechst und den Bayer-Werken in Elberfeld nachweisen. Üblicherweise war die BASF wenigstens in groben Zügen darüber informiert, wenn Graebe mit anderen Firmen zusammenarbeitete, ja sie profitierte sogar immer dann davon, wenn Graebe unter dem Siegel der Verschwiegenheit etwas vom Fabrikations- und Forschungsprogramm einer Konkurrenzfirma verriet. So schrieb er an Caro:

"Im Vertrauen theile ich Ihnen mit ¹⁷⁾ bei Cassella wird β Naphtylamin aus β Naphtol & Ammoniak gemacht. Auch Brüning soll die Methode kennen."¹⁷³⁾

Oder:

"In Höchst muß doch mit Chloranil gearbeitet werden, denn Brüning hat mir beliebige Mengen angeboten."¹⁷⁴⁾

No. 69073. Kl. 12. FARBWERKE FORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST a.M.

Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure und o-Sulfobenzoesäure.

Vom 7. November 1891 ab.

Ausgelegt am 11. Juli 1892. — Ertheilt den 19. April 1893.

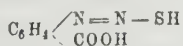
(Eingereicht von C. Graebe.)

Vorliegende Erfindung bezweckt, die Thiosalicylsäure $S_2(C_6H_4COOH)_2$, welche bisher nur auf einem umständlichen Wege aus der o-Sulfobenzoesäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2206) erhalten wurde, aus einem technisch leicht zugänglichen Material, der Anthranilsäure, darzustellen, und zugleich aus derselben durch Oxydation die o-Sulfobenzoesäure zu gewinnen.

Die Thiosalicylsäure soll in ähnlicher Weise wie Salicylsäure Verwendung finden und die aus derselben erhaltene o-Sulfobenzoesäure wesentlich zur Gewinnung von Saccharin benutzt werden.

Da die o-Sulfobenzoesäure aus Thiosalicylsäure vollkommen frei von ihren Isomeren erhalten wird, so fallen bei der Saccharingewinnung die bisher erforderlichen Trennungsmethoden fort und dürfte dies einen wesentlichen Fortschritt bedingen.

Die Gewinnung von Thiosalicylsäure beruht auf dem bisher nicht bekannten Verhalten der o-Diazobenzoesäure gegen Schwefelwasserstoff, welcher aus den Lösungen derselben eine rothe, schwefel- und stickstoffhaltige Verbindung von folgender Zusammensetzung:



fällt. Letztere lässt sich leicht durch Stickstoffabspaltung in Thiosalicylsäure verwandeln. Während der rothe Körper bei gewöhnlicher Temperatur sowohl in trockenem wie in feuchtem Zustand recht beständig ist, wird er beim Kochen mit Wasser nach und nach in Thiosalicylsäure verwandelt. Leichter erfolgt die Bildung der letzteren durch Auflösen der rothen Diazoverbindung in Alkalien, in Ammoniak oder kohlen-sauren Alkalien. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt Stickstoffentwicklung, welche durch Erwärmen beschleunigt wird.

Aus den so erhaltenen Lösungen fallen starke Mineralsäuren die Thiosalicylsäure mit Schwefel gemengt. Durch Auflösen in verdünnten kalten Lösungen von Alkalicarbonat oder von kohlen-saurem Ammoniak lässt sie sich von dem Schwefel trennen.

Beispiel:

Aus 10 Theilen Anthranilsäure, 150 bis 200 Theilen verdünnter Salzsäure, welche 5 Theile Chlorwasserstoff enthalten, 20 Theilen Eis und 6,7 Theilen Natriumnitrit wird eine Lösung von o-Diazobenzoesäure dargestellt und in diese so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis der An-

faugs gelbe Niederschlag zinnroth wird und sich nicht mehr vermehrt. Der Niederschlag wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und dann noch feucht in eine zum Lösen genügende Menge Natriumcarbonat oder Aetznatron eingetragen und die Flüssigkeit so lange erwärmt, bis Salzsäure eine rein weisse Fällung liefert. Man übersättigt mit Salzsäure oder Schwefelsäure und reinigt die ausgeschiedene Thiosalicylsäure durch Lösen in verdünntem Natriumcarbonat.

An Stelle von Schwefelwasserstoff können bei dieser Darstellung auch die Sulfide, Sulfhydrate der Alkalien, von Ammoniak oder der alkalischen Erden benutzt werden. Man kann entweder so viel zugeben, dass die rothe Azoverbindung gefallt wird, oder eine solche Menge, dass diese sich im Ueberschuss löst. Im letzteren Falle entwickelt die Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur und schneller beim Erwärmen Stickstoff und liefert direct Thiosalicylsäure. Ferner kann man als Schwefelwasserstoffersatz auch entsprechend den Beobachtungen von Leuckart (Journal f. pract. Chemie 1890, 193) die Salze der Thiokohlensäure, und zwar am besten die Xanthogenate benutzen. Man erhält z. B. durch Vermischen der Lösungen gleicher Moleküle von o-Diazobenzoesäure und äthylxanthogensaurem Kalium eine Fällung einer schwefelhaltigen Diazoverbindung, welche beim Erwärmen mit Wasser nicht direct Thiosalicylsäure, aber ein Derivat derselben,



liefert, welches durch Verseifen mit Alkalien in Thiosalicylsäure übergeht. Auch Hyposulfide können, wenn auch weniger gut, an Stelle von Schwefelwasserstoff benutzt werden.

Die o-Sulfobenzoesäure wird aus Thiosalicylsäure durch Oxydation erhalten, wozu sich besonders Salpetersäure oder Kaliumpermanganat eignet.

Wenn man Salpetersäure anwendet, die man am besten ziemlich stark mit Wasser verdünnt, so erhält man direct die o-Sulfobenzoesäure in freiem Zustande.

Gute Resultate werden beim Erwärmen von 4 Theilen Thiosalicylsäure mit 10 Theilen Salpetersäure von 36° B. und 30 bis 40 Theilen Wasser auf dem Wasserbad erhalten. Es wird zur Trockne abgedampft, in Wasser gelöst und, wenn nöthig, von etwas unveränderter Thiosalicylsäure abfiltrirt. Durch Eindampfen erhält man

die o-Sulfobenzoëssäure, welche man durch Thierkohle entfärben kann, in festem Zustand.

Oxydirt man die Thiosalicylsäure mit Permanganat, so erhält man die Sulfobenzoëssäure in Form ihres Kaliumsalzes. Die Oxydation erfolgt schon in der Kälte, wenn man Thiosalicylsäure mit einer Lösung von übermangansaurem Kali übergießt; durch Erwärmen wird sie beschleunigt. Man erwärmt zweckmässig 1 Theil Thiosalicylsäure mit 5 bis 10 Theilen Wasser und fügt so lange eine heiss gesättigte Permanganatlösung hinzu, bis alle Thiosalicylsäure oxydirt ist, was man daran erkennt, dass die Lösung mit Salzsäure keine Fällung mehr giebt. Die von Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft und in dem Rückstand ist die o-Sulfobenzoëssäure als neutrales Kalisalz enthalten, welches als solches verwendet werden kann oder welches man in das gut krystallisirende saure Salz verwandelt.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure durch Ueberführen der Anthranilsäure in

Orthodiazobenzoëssäure, Behandeln der letzteren mit Schwefelwasserstoff oder den Salzen der Thiokohlensäure und Zersetzen der entstandenen schwefelhaltigen Diazoverbindung durch Erwärmen mit Wasser, durch Einwirkung der Lösung von Alkalien oder Carbonaten in der Kälte oder Wärme, oder durch Behandeln mit anderen die gleiche Reaction bewirkenden Agentien.

2. Verfahren zur Herstellung von Orthosulfobenzoëssäure, darin bestehend, dass man die nach dem durch den ersten Anspruch geschützten Verfahren hergestellte Thiosalicylsäure durch Oxydationsmittel, wie z. B. mehr oder weniger verdünnte Salpetersäure oder Permanganatlösung in Orthosulfobenzoëssäure überführt.

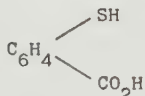
Vergl. C. Graebe und O. Schulthess. Ann. 263, s. 1. Für die Darstellung von Saccharin ist das Verfahren zu kostspielig.

Abb. 76: Die Tatsache, daß Graebe sich vertraglich verpflichtet hatte, die BASF fachlich zu beraten und forschend zu unterstützen, bedeutete keineswegs, daß er nicht auch Kontakte zu anderen Firmen gepflegt hätte. Das oben abgebildete Patent, das offiziell auf den Namen der Farbwerke Hoechst lief, schützte, wie sich nachweisen läßt, in Wirklichkeit eine von Carl Graebe ausgearbeitete Methode. Patentierte wurde ein Darstellungsverfahren für den 1879 entdeckten künstlichen Süßstoff "Saccharin", der damals allgemein großes Interesse weckte. Bevor am 6.7.1898, als Reaktion auf den massiven Druck der Zuckerindustrie, das erste deutsche Süßstoffgesetz erlassen wurde, das die Verwendung künstlicher Süßstoffe in der Nahrungsmittelindustrie stark einschränkte, wurde das Saccharin in großem Maßstab zur gewerbsmäßigen Herstellung von Bier, Wein, Getränken, Fruchtsäften, Konserven, Likören und Sirupen benutzt, so daß seine industrielle Herstellung ein sehr einträgliches Geschäft zu werden versprach. Leider hatte Constantin Fahlberg (1850-1910), einer der Erstentdecker des Saccharins, aber alle von ihm entwickelten Saccharinsynthesen unter Patentschutz stellen lassen, so daß eine Konkurrenzfirma sich nur dann der Produktion dieses begehrten Süßstoffes zuwenden konnte, wenn sie Herstellungsverfahren benutzte, die Fahlbergs Patente nicht verletzen. Graebes Syntheseweg schien zunächst eine Möglichkeit zu bieten, bereits bestehende Patente zu umgehen, stellte sich schließlich aber als zu kostspielig heraus und wurde in der Praxis daher nie benutzt. Erst die Entwicklung rationellerer Darstellungsverfahren erlaubte es den Farbwerken Hoechst, seit Mitte der neunziger Jahre mit einem eigenen Süßstoff-Präparat auf den Markt zu treten.

Aus: Friedländer (1896), S. 903-904.

Graebes Kontakte zu anderen Firmen als der BASF lassen sich meist nur anhand gewisser Dokumente rekonstruieren, die sich glücklicherweise in seinem Nachlaß erhalten haben. Wären nicht seine Briefe, so wußten wir beispielsweise überhaupt nicht, daß Graebe im Verlaufe seiner Thioxanthonarbeiten ein Verfahren entdeckte, nach dem man relativ unproblematisch die Thiosalicylsäure gewinnen konnte¹⁷⁵⁾; seine zweifellos sehr clevere Idee bestand nun darin, diese Verbindung zum Edukt einer Saccharinsynthese zu machen, wobei er bezeichnenderweise sofort an eine industrielle Ausbeutung seines Reaktionsweges dachte. Graebe war offenbar sehr gut informiert, denn er rechnete völlig zutreffend damit, daß die chemische Industrie jede Methode dankbar aufgreifen würde, die es gestattete, den begehrten und hohe Gewinnspannen verheißenden Süßstoff zu produzieren, ohne bereits bestehende Patente zu verletzen¹⁷⁶⁾. Jedenfalls bot er sein Darstellungsverfahren zunächst nur der BASF zur Patentierung an und demonstrierte durch dieses Verhalten, daß er den Herren in Ludwigshafen die absolute Priorität bei der Verwertung seiner Erfindungen zugestand. In diesem Sinne schrieb er an Glaser:

"Ich benutze diese Gelegenheit um Sie und natürlich auch Brunck über einen Gegenstand zu befragen. In Gemeinschaft mit einem meiner Schüler habe ich die Thiosalicylsäure



dargestellt und würde sich dieselbe jedenfalls technisch gewinnen lassen. Die Thiosalicylsäure würde sich jedenfalls recht glatt in Saccharin verwandeln lassen. ... Haben Sie nun ein Interesse an der möglichen Verwerthung der Thiosalicylsäure, so theile ich Ihnen sehr gerne das Verfahren mit. Sie können dann ja darüber entscheiden und mir mittheilen, wie Sie sich bei eventueller Erwerbung des Verfahrens oder Patents, wenn Sie für ein solches sind, verhalten wollen."¹⁷⁷⁾

Erst als die BASF kein Interesse an Graebes Offerte zeigte, wandte sich dieser an seinen alten Arbeitgeber, die Firma Meister Lucius & Brüning in Höchst, die sein Verfahren am 7.11.1891 tatsächlich patentieren ließ (Abb. 76). Da dieses Patent aber auf den Namen der Fabrik ausgestellt war und Graebes Namen in der offiziellen Patenturkunde gar nicht genannt wurde, hätte der Nachweis, daß Graebe in Sachen Saccharin seinerzeit mit den Farbwerken Höchst zusammenarbeitete, ohne entsprechende Hinweise in seinem brieflichen Nachlaß niemals erbracht werden können¹⁷⁸⁾. Wir wollen diesen Sachverhalt zum Anlaß nehmen, um nochmals auf den enormen historischen Wert des Graebe-Nachlasses hinzuweisen: Graebes von der jeweils kooperierenden Firma oftmals "zensierte" Originalabhandlungen würden, wenn man nur sie als Material für eine chemiegeschichtliche

Betrachtung heranziehen würde, ein stark verzerrtes Bild seiner tatsächlichen Aktivitäten geben, und zudem auch nur einen kleinen Ausschnitt seines Wirkens widerspiegeln.

B) Graebes Verbundenheit mit der chemischen Industrie äußerte sich auch darin, daß er gelegentlich als Gutachter bei Patentprozessen in Aktion trat¹⁷⁹). Allerdings gewinnt man bei der Sichtung seines schriftlichen Nachlasses den Eindruck, als habe sich Graebe nur ungern und eher widerstrebend zu solcher Tätigkeit bereitgefunden, die im Ubrigen gut dotiert wurde: So wurde Kekulé für eine Expertise, die er im Jahre 1883 für die BASF erstellte, nachweislich mit 1000 Mark honoriert (Abb. 77), und man darf wohl zu Recht annehmen, daß Graebe für seine Bemühungen mit Summen in ähnlicher Größenordnung entschädigt wurde. Jedenfalls war Graebe, und das läßt sich an mehreren Beispielen nachweisen, immer peinlich darauf bedacht, sich nur zu rein chemischen Problemen zu äußern; sobald er das Gefühl hatte, mit seinen Aussagen patentrechtliche, d.h. juristische Sachverhalte berühren zu müssen, lehnte er eine gutachterliche Tätigkeit ab (Abb. 78). Als die Basler chemische Fabrik von Robert Bindschedler, die sich im Jahre 1878 bei der Überarbeitung seines "Alizarinberichtes" sehr kulant und großzügig gezeigt hatte, 1897 mit dem folgenden Ansinnen an Graebe herantrat:

"Hochgeehrter Herr Professor! Wir nehmen uns die Freiheit, in folgender Angelegenheit an Sie zu gelangen. Zwischen der Badischen Anilin- & Sodafabrik als Beklagte und unserer Firma als Klägerin schwebt zur Zeit ein Feststellungsprozess, dahin gehend, dass erstere anerkennen soll, dass ein von uns ausgearbeitetes Verfahren zur Darstellung von Tartrazin in keiner Weise ihr Patent verletze. Diese Frage soll nun durch Sachverständige begutachtet werden und gestatten wir uns daher die ergebene Anfrage, ob Sie die Begutachtung für unsere Firma zu übernehmen bereit sind. Wir würden Sie in diesem Falle einladen, uns sobald als möglich zu besuchen, um von den nötigen Akten und dem Gange der Fabrikation Einsicht zu nehmen. Wir gestatten uns noch beizufügen, dass Herr Prof. Dr. F. Friedländer in Wien ebenfalls als Begutachter für unsere Firma thätig ist. Wir hoffen sehr, Sie werden unserer Bitte entsprechen und erwarten gerne Ihre diesbezügliche Nachricht."¹⁸⁰) ,

sah er sich zu einem ablehnenden Bescheid gezwungen: Offenbar wollte er sich nicht auf eine heikle Konfrontation mit der BASF einlassen, die seine eigenen Arbeiten und auch die seines Institutes immer in besonderem Maße unterstützt und gefördert hatte. Deshalb beantwortete er das Schreiben der Basler wie folgt:

"Wenn ich Ihr geehrtes Schreiben vom 2. Juli richtig verstehe, ist ein Prozeß zwischen Ihnen und der Bad. Anilin & Soda Fabrik schon im Gange. Ich habe nun schon vor einiger Zeit den bestimmten Entschluß gefaßt, an keinem Patentprozeß mich zu beteiligen. Während vielen Jahren, die ich hier in Genf zugebracht habe, ist es mir nicht möglich gewesen mich in patentrechtlichen Fragen auf dem Laufenden zu halten und ich kann daher in dieser Beziehung ein

Ludwigshafen a. Rh., 18. Juni 18

Johann Baptist Krieger
 Professor Dr. A. Schell
 Geographischer
 Bonn.

Engelungen zu Ende!

Ihnen, insofern Ihnen Dr. Caro beistehend
 genehmigenden Bescheid mitzutheilen, beehren
 wir uns, Ihnen mitzutheilen, dass die
 Länge der Zeit der von Dr. Peter Griess,
 sowie von den Herren Professor von Graebe
 Engler und Krellenbach erhaltenen Gütern
 befreit ist. Die Güter der Jahre 1857
 zur gefälligen Aufzeichnung im Original
 zu überreichen. Die dem Herrn Dr. Caro
 beistehenden Bescheid sind für insofern
 eigene Information bestimmten Gütern
 solcher eine gute Mittheilung von Thatsachen
 an Dritte, insbesondere an das Publikum
 sind an die Abrechnungsgesellschaft für Abrechnung
 den zu Berlin stehende Aufsicht, glaubt
 von einer Mittheilung der Abrechnung
 zu müssen, und es ist zu

Die, hochgeachteter Herr, sind die beigefestigten
 geschätzten Sammlungen nachgefalliger
 Schriftstücke der gütigst ersuchen zu wollen.
 Diese werden mir, Herr, für die
 bevorstehende zur Klärung der Sache geeignete
 Schriftstücke in kürzester Frist zurückzugeben,
 und dieselben zu jeder schriftlichen oder münd-
 lichen Auskunft ganz zu Ihrer Diensten.

Mit aufrichtigster Hochachtung

Badische Anilin- & Soda-Fabrik.

Fingelhorn Carl Clemm

Entschuldigend!

Abb. 77: Die beiden hier vorstehend und nachstehend abgelichteten Schriftstücke stammen zwar aus dem Nachlaß August Kekulé (1829-1896), sind aber insofern interessant, als aus ihnen hervorgeht, daß Kekulé und Graebe im Jahre 1883 im gleichen Patentprozeß für die BASF als Gutachter tätig waren. Da Kekulé's Bemühungen damals nachweislich mit einer Summe von 1.000,— Mark honoriert wurden – das entsprach, wenn man alle Nebeneinnahmen berücksichtigt, mehr als einem ganzen Monatsgehalt eines Professors! –, dürfen wir davon ausgehen, daß Graebe für seine Gutachtentätigkeit mit Beträgen in ähnlicher Größenordnung abgefunden wurde.

(Originale: Kekulé-Sammlung, TH Darmstadt)

Adresse für Telegramme.
Antifabrik Ludwigsdafen Rhein.

Ludwigshafen u. Rh. 15. Aug. 48.

From 2nd Aug. Retail Price per barrel
 of the same quantity of the same
 Brand.

[illegible]

2000

Engelhorz Carl Clemm

Transkription der beiden vorstehenden Texte

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Ludwigshafen a. Rh.
Adresse für Telegramme:
Anilinfabrik Ludwigshafen Rhein.

Ludwigshafen a. Rh.,
18. Juni 1883

Herrn Geheimen Regierungsrath
Professor Dr. A. Kekulé
Hochwohlgeboren
Bonn.

Hochgeehrter Herr!

Ihrem, unserm Herrn Dr. Caro brieflich geäußerten Wunsche entsprechend, beehren wir uns, Ihnen einliegend die uns vor längerer Zeit von Herrn Dr. Peter Griess, sowie von den Herren Professoren Graebe, Engler und Bernthsen erstatteten Gutachten betreffend die Ertheilung des Patent No. 18579 zur gefälligen Einsichtnahme im Original zu überreichen. Bei dem streng vertraulichen Character dieser nur für unsere eigene Information bestimmten Gutachten, welcher eine jede Mittheilung ihres Inhaltes an Dritte, insbesondere an das Patentamt und an die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin völlig ausschließt, glaubten wir von einer Abschriftnahme Abstand nehmen zu müssen, und ersuchen wir Sie, Hochgeehrter Herr, uns die beigeschlossenen geschäftlichen Documente nach gefälliger Durchsicht wieder gütigst einsenden zu wollen. Wir werden uns beehren, Ihnen anderweitige zur Aufklärung der Sache geeignete Schriftstücke in kürzester Frist einzureichen, und stehen zu jeder schriftlichen oder mündlichen Auskunft ganz zu Ihren Diensten.

Mit ausgezeichnete Hochachtung
Badische Anilin- & Soda-Fabrik.
F. Engelhorn Carl Clemm

Einschreiben!

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Ludwigshafen a. Rh.
Adresse für Telegramme:
Anilinfabrik Ludwigshafen Rhein.

Ludwigshafen a. Rh.,
15 August 1883.

Herrn Dr. Aug. Kekulé, Hochwohlgeboren
Geheimer Regierungsrath & Professor
Bonn.

Im Besitz Ihres Geehrten vom 13 dto., womit Sie die Güte haben uns die Ihnen s[eine]r Z[eit] überlassenen Documente zurückzugeben, nehmen wir uns die Freiheit, Ihnen hiermit Mk 1000.- Baar zu überweisen und empfehlen uns mit ausgezeichnete Hochachtung.

Eu[er] Hochwohlgeboren ergebenste
Badische Anilin- & Soda-Fabrik.
F. Engelhorn Carl Clemm

FARBWERKE verm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING

f.

Hoechst am Main.

Telegramm-Adresse:
FARBWERKE HOECHSTMAIN.

Höchst a/M., den 28. Juni 1910.

Bureau-Zeit: 8 1/2 - 4 Uhr
Samstage: 8 1/2 - 1 "

Herrn Geheimrat

Professor Dr. C. Graebe

Frankfurt a/M.

Hochverehrter Herr Geheimrat!

Von unserem Herrn Dr. Hepp haben Sie wohl erfahren, dass wir Ihnen sehr verbunden wären, wenn Sie geneigt wären, uns in Sachen unseres Alizarindirektblau EB ein nur ganz kurzes Gutachten abzugeben. Dabei handelt es sich lediglich um die Beantwortung folgender Fragen:

1) Ist die Bedeutung der D.R.P. 117892 und 117893 allgemein in der Verwendung des p-Diaminoanthrarufins bzw. p-Diaminochrysazins zu sehen, oder darin, dass reine einheitliche Ausgangsmaterialien zur Verwendung kommen? Ist letztere Auffassung mit Rücksicht auf D.R.P. 87729, sowie die Patentakten in Sachen F. 9854 richtig?

Ist nicht aus der Beschreibung des Patentes 87729 bzw. der Anmeldung F. 9854 im Zusammenhang mit der Publikation von Schmidt und Gattermann (Ber. 29, 2938 - 1896-) zu entnehmen, dass danach gewonnene Gemische p-Diaminoanthrarufin- oder p-Diaminochrysazinsulfosäure enthalten?

2) Sind Aminoderivate und Alkylaminoderivate ohne weiteres als äquivalent zu bezeichnen?

3) Sind die Diaminoanthrachrysoninsulfosäuren ^{bezw. Diaminochrysozinsulfosäuren} der Patente 117892, 117893, 96364 und 100136 in Konstitution und Eigenschaften, wie sie in den Patentschriften dargestellt sind, enge Analoga der Diaminoanthrachrysondisulfosäure des Patentes 72684 und musste man dies nicht bereits zur Zeit der Anmeldung des Patentes 117892 so auffassen?

In vorzüglicher Hochachtung!

FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING

Hepp *Gräbe*

Abb. 78: Dieser Brief aus den Sondersammlungen des Deutschen Museums (SSDM 8747/2) beweist, daß Graebe durchaus nicht nur von der BASF zu Gutachterstätigkeit aufgefordert wurde. Auch andere Teerfarbenfabriken bemühten sich darum, bei Patentprozessen eine Expertise von seiner Hand vorlegen zu können, insbesondere wenn es um Streitigkeiten auf dem Gebiet der Anthrachinonfarbstoffe ging. Wie das uns erhaltene Antwortschreiben Graebes zeigt, war dieser allerdings sehr darauf bedacht, sich in seinen Gutachten nur zu Fragen zu äußern, die er fachlich auch wirklich beurteilen konnte. Aus diesem Grunde sah er sich gezwungen, die im obigen Brief ausgesprochene Bitte der Farbwerke Hoechst wie folgt abzulehnen: "In Beantwortung Ihres geehrten Schreibens vom 28d, teile ich Ihnen mit, daß ich auf den Wunsch von Herrn Dr. Hepp, die mir von demselben übergebenen Schriftstücke sowie die einschlägige Literatur durchgesehen habe. Ich bin dabei zu der Ansicht gekommen, daß ein Urteil über die Patentstreitigkeit und speziell über die in Ihrem Brief enthaltenen Fragen, nicht möglich ist, außer auf die chemische Seite auch auf patentrechtliche Gesichtspunkte einzugehen. Da mir nun letztere fremd sind und ich es daher nicht richtig finde, wenn ich dieselbe[n] einer Besprechung unterziehe, so ist es mir nicht möglich ein Gutachten in Sachen Ihres Alizarindirektblau E.B. auszustellen.", vgl. C. Graebe an die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Hoechst a.M., Frankfurt 29.6.1910, Firmenarchiv Hoechst AG.

sachverständiges Urtheil nicht abgeben. Aus diesem Grund kann ich Ihr freundliches Anerbieten für Sie als Gutachter thätig zu sein, nicht annehmen. Nur in dem Fall, wenn beide streitenden Parteien mir, nach einem von beiden angenommenen Programm, bestimmte rein chemische Fragen vorlegen, bin ich bereit, auf Beantwortung einzugehen und wenn möglich zu vermitteln. Auch in diesem Falle könnte ich nur während der Ferien irgend eine Lokalbesichtigung vornehmen. Auch halte ich mich nicht für berechtigt wegen technischen Ermittlungen meinen Unterricht zu unterbrechen. Genauso ist damals die Vermittlung zwischen der Badischen und der Geigy'schen Fabrik in Betreff des Auramins erfolgt und hat es möglich gemacht zu einem beiderseits befriedigenden Resultat zu gelangen."¹⁸¹⁾

Die Gründe für Graebes deutlich reservierte Reaktion auf diese und ähnliche Bitten liegen auf der Hand: Er wollte auf jeden Fall vermeiden, sich "zwischen alle Stühle zu setzen", und sich die Gunst jener Firmen, auf deren Wohlwollen er unbedingt angewiesen war, durch unerwünschte Parteinahme nicht verscherzen. Erst kurz vor der Emeritierung begann er, sich in Sachen Patentgutachten nicht mehr gar so zurückhaltend zu geben, und erklärte sich gelegentlich zu solcher Tätigkeit bereit. Aber auch dann noch war er sehr darum bemüht, es seinen Auftraggebern möglichst recht zu machen: Er ging sogar soweit, diesen vor der Abfassung der endgültigen Version einen Rohentwurf seiner Stellungnahme zur "Korrektur" vorzulegen, ein Verhalten, das es wohl doch verbietet, Graebe als wahrhaft unabhängigen Gutachter zu bezeichnen. Als Beleg sei ein Brief angeführt, den Graebe an die Farbwerke Hoechst richtete. Dort schrieb er:

"In Beantwortung Ihres geehrten Schreibens vom 18 Nov. sende ich Ihnen einliegend einen Entwurf zu einem Gutachten. Ich habe ihn nicht ins Reine geschrieben, um Ihnen denselben zuerst vorzulegen und bin ich gerne bereit, bei der Reinschrift Bemerkungen Ihrerseits in Betracht zu ziehen. Wollen Sie mir dann den Entwurf mit Ihren Bemerkungen zurücksenden ...".¹⁸²⁾

16.5.5. Graebes Beiträge zur Entwicklung einer Farbstofftheorie

Aus mehreren Gründen ist es besonders passend, Graebes Überlegungen über den Zusammenhang zwischen Farbigkeit und chemischer Struktur eines Moleküls zum Thema jenes Kapitels zu machen, das die Diskussion seines wissenschaftlichen Werkes nun beschließen soll: Die Frage, wann und warum gewisse Substanzen dem menschlichen Auge farbig erscheinen, zog sich wie ein roter Faden durch sein Oeuvre. Schon 1868 stellte er zusammen mit Liebermann eine "Farbstofftheorie" auf, die erste in der Geschichte der Chemie überhaupt.¹⁸³⁾ Daß gewisse charakteristische Atomgruppen einem Molekül Farbe verleihen können, wurde damals - acht Jahre vor Witts bekannter "Chromophortheorie" - schon von Graebe und Lie-

bermann ausgesprochen, so daß ihre im Jahre 1868 publizierte Arbeit "Ueber den Zusammenhang zwischen Molecularconstitution und Farbe bei organischen Verbindungen" ohne jeden Zweifel die erste wichtige Wegmarke in der interessanten Geschichte der Farbstofftheorien darstellt¹⁸⁴⁾.

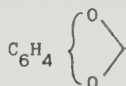
Es ist natürlich kein Zufall, daß Überlegungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution gerade in der Zeit laut wurden, in der auch der rasanteste Aufschwung der Farbstoffindustrie stattfand. Nun ist zwar, was Graebe und seine Zeitgenossen durchaus schon wußten, beileibe nicht jede farbige Verbindung zugleich auch ein Farbstoff; dennoch beweist die zeitliche Parallelität zwischen dem Auftreten der ersten Farbstofftheorien und der Herausbildung einer mächtigen Teerfarbenindustrie, daß farbige und färbende organische Verbindungen auf die Chemiker damals eine fast magische Faszination ausübten. Je tiefer man in die Strukturaufklärung der verschiedenen synthetischen und natürlichen Farbstoffe eindrang, um so mehr interessierte natürlich die Frage, was eigentlich die Farbigkeit und das Färbevermögen dieser Substanzen bedingte. Auf die in den siebziger Jahren entwickelten "Beizenfarbstoff-Theorien"¹⁸⁵⁾ wollen wir hier nicht eingehen, doch zeigen auch solche Versuche, wie sehr man bemüht war, die Prinzipien zu erkennen, die einem Farbstoff bestimmte färberische Eigenschaften und Qualitäten verliehen.

Ausgangspunkt für Graebes Überlegungen über den Zusammenhang zwischen Farbigkeit und Struktur einer organischen Verbindung waren seine Chinon-Untersuchungen, die gerade 1868 mit der Strukturaufklärung des Alizarins einen unbestrittenen Höhepunkt erreicht hatten: Bei der Beschäftigung mit den Chinonen hatte Graebe nämlich feststellen können, daß diese offenbar immer farbige Verbindungen waren, während es sich bei den jeweils korrespondierenden Hydrochinonen auffallenderweise stets um farblose Substanzen handelte. Analoge Verhältnisse ließen sich, so bemerkte Graebe, bei den damals bekannten Azofarbstoffen aufzeigen: auch sie waren durch Reduktion sehr leicht in regelmäßig ungefärbte Hydrazoverbindungen zu überführen. Auf der Grundlage der klassischen Strukturlehre erklärte sich Graebe den durch eine Reduktionsreaktion zu bewerkstelligenden Übergang einer farbigen in eine farblose Verbindung folgendermaßen:

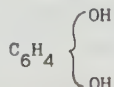
"Wenn man die gefärbten [d.h. sprachlich korrekt hätte es heißen müssen: die farbigen] Metallsalze farbloser organischer Säuren unberücksichtigt läßt, so ergibt sich die allgemeine Regel, daß alle gefärbten [d.h.: farbigen] organischen Verbindungen, soweit sie überhaupt in Bezug auf ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel untersucht sind, durch diese entfärbt werden. Hierbei nehmen sie entweder direct Wasserstoff auf, ohne daß dabei andere Elemente aus dem Molecul austreten, und dies ist der allgemeinere Fall, oder es wird Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, was nur bei den Nitro- und Nitrosokörpern

stattfindet. Diejenigen Farbstoffe, zu welchen sich Wasserstoff hinzuaddirt, müssen entweder Elemente mit unvollständig gesättigten Valenzen besitzen, oder es sind in ihnen irgend welche Atome in einer innigeren Lagerung, als zu ihrem Zusammenhange im Molecul nothwendig ist [d.h.: doppeltgebundene Atome], enthalten."¹⁸⁶⁾

Graebes im allgemeinen auch heute noch gültige These lautete also, daß notwendigerweise ungesättigte Atomgruppierungen in einem organischen Molekül vorhanden sein müßten, damit dieses farbig erscheine. Insbesondere sollte eine "innigere Lagerung" von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen die Farbigkeit einer Verbindung bedingen. Als Beispiel für Substanzen, in denen aller Wahrscheinlichkeit nach zwei miteinander verbundene Sauerstoffatome für das Phänomen der Farbe verantwortlich zu machen seien, führte Graebe die Chinone an, die - so die damalige Vorstellung - immer dann in farblose Verbindungen übergehen sollten, wenn die "innige Lagerung" der Sauerstoffatome aufgehoben werde:

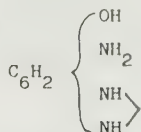


p-Benzochinon
(goldgelb)

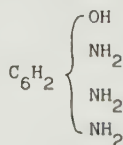


Hydrochinon
(farblos)

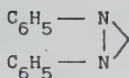
Da Graebe das chinoide Bindungssystem damals noch mit einer "Peroxidbrücke" formulierte, führte er die Farbigkeit der Chinone also auf eine falsche Ursache zurück: Übersetzt in moderne Terminologie könnte man sagen, daß er die -O-O- -Gruppe für die chromophore Gruppe in den Chinonen hielt. Etwas glücklicher fielen seine Erklärungen im Falle der stickstoffhaltigen Verbindungen aus, was aber, wie wir gleich sehen werden, nur daran lag, daß er dank Erlenmeyers Arbeiten über die Konstitution der "Azokörper" von einer korrekten Formulierung der Azogruppe ausgehen konnte. Nach Graebes Anschauungen sollten sich die Sauerstoffatome in den Chinonen und die Stickstoffatome in verschiedenen gefärbten Verbindungen nämlich völlig analog verhalten, was er an folgenden Beispielen illustrierte:



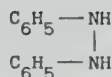
Diiminoaminophenol
(blau)



Triaminophenol
(farblos)



Azobenzol
(gelbrot)



Hydrazobenzol
(farblos)

In dieser Veröffentlichung aus dem Jahre 1868 wies Graebe aber auch auf eine merkwürdige Ausnahme hin: Auffälligerweise schien nämlich nur die "innigere Lagerung" von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen, nicht aber eine solche von **Kohlenstoffatomen** (d.h. also C-C-Mehrfachbindungen) das Phänomen der Farbigkeit bewirken zu können. Da fast alle damals bekannten Kohlenwasserstoffe farblose Verbindungen waren, hielt er ausdrücklich fest:

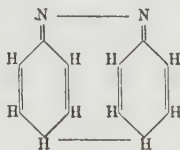
"Daß der Kohlenstoff nur ausnahmsweise durch complicirte Lagerung Färbung verursacht, geht aus der Thatsache hervor, daß unter den vielen und complicirten Kohlenwasserstoffen, die wir kennen, nur einer, nur das Chrysen, gefärbt ist."¹⁸⁷⁾

Zementiert wurde die hiermit formulierte "Gesetzmäßigkeit" noch durch die 1872 publizierte Entdeckung, daß im Reinzustand noch nicht einmal das von Graebe als Ausnahmefall angeführte Chrysen (Abb. 59) farbig ist: Hochgradig sauberes Chrysen erscheint dem menschlichen Auge nämlich nicht gelb, sondern farblos, so daß der vom griechischen χρυσός = goldfarben abgeleitete Name in Wirklichkeit nur eine Eigenschaft des verunreinigten Chrysens treffend beschreibt. Da sich Graebe in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts sehr intensiv mit farbigen Kohlenwasserstoffen beschäftigte, die es, wie er zeigen konnte, trotz aller anderslautender "Regeln" sehr wohl gab, sei auf seine oben zitierte, aus dem Jahre 1868 datierende Bemerkung schon an dieser Stelle mit allem Nachdruck hingewiesen. Wir werden weiter unten noch einmal darauf zurückkommen.

Zuvor aber noch ein kurzer Blick auf die Entwicklung, die die Farbstofftheorien in der Zeit zwischen 1868 und der Jahrhundertwende nahmen: Die Gedanken, die Graebe und Liebermann in ihrer gerade paraphrasierten Arbeit "Ueber den Zusammenhang zwischen Molecularconstitution und Farbe bei organischen Verbindungen" ausgesprochen hatten, wurden ein knappes Jahrzehnt später von Otto Nikolaus Witt konkretisiert¹⁸⁸⁾. Obwohl Witt, der heute Üblicherweise als Begründer der klassischen Farbstofftheorie genannt wird, die einschlägigen Vorarbeiten Graebe und Liebermanns nicht zitierte¹⁸⁹⁾, so steht doch fest, daß er auf den Thesen seiner beiden Kollegen aufbaute: Auch Witt führte die Farbigkeit eines Moleküls nämlich auf das Vorhandensein gewisser Atomgruppen zurück. Im Gegensatz zu Graebe und Liebermann hatte er allerdings die glückliche und dem Bekanntwerden seiner Publikation zweifellos sehr zuträgliche Idee, diesen

charakteristischen Gruppen den eingängigen Terminus "Chromophor" beizulegen und als solche ganz klar und deutlich die Nitro-, Azo- und die Carbonylgruppe zu bezeichnen. Wenn nun ein derartiges Chromophor einen Aromaten substituier- te, so sollte nach Witts Theorie ein mehr oder weniger farbiges "Chromogen" entstehen, das allerdings noch nicht die Eigenschaft hatte, ein Farbstoff zu sein. Diese Qualität erhielt das Chromogen erst durch die Einführung gewisser "salzbildender" Substituenten, der "Auxochrome" (z.B. $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$).

So brauchbar die Wittsche Chromophortheorie in vielerlei Hinsicht war -, sie hatte ihre Schwächen, die besonders klar zu Tage traten, als man mit ihrer Hilfe die Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe erklären wollte, die nach dama- ligen Kenntnissen zwar auxochrome Gruppen, aber keine Chromophore enthiel- ten. Ähnlichen Schwierigkeiten begegnete der Versuch, die Farbe der Thiazin-, Acridin-, Oxazin-, Xanthen- und Diphenylmethanfarbstoffe auf der Basis der Wittschen Theorie zu interpretieren. Um diese Probleme zu umgehen, entwickel- te der Basler Farbstoffchemiker Rudolf Nietzki (1847-1917) im Jahre 1889 die "Chinontheorie", die nichts anderes besagte, als daß jede farbig erscheinende Verbindung in irgendeiner Form ein chinoides Bindungssystem aufweisen müs- se¹⁹⁰⁾. Während Nietzkis Theorie die Farbeigenschaften der oben genannten Sub- stanzen recht unkompliziert erklären konnte, mußte sie im Falle der Azofarb- stoffe, die sich nach Witts Theorie wiederum sehr leicht verstehen ließen, zu so gewagten Konstruktionen greifen wie der unten abgebildeten:



Formulierung des Azo-
benzols nach Nietzkis
"Chinontheorie".

Aus: NIETZKI (1889), S. 10.

Um es also kurz zu sagen: Keine der bis zur Jahrhundertwende entwickelten Farbstofftheorien war mithin in der Lage, das vorliegende Tatsachenmaterial widerspruchsfrei zu erklären. Vor diesem Hintergrund war es natürlich sehr wichtig, Beobachtungen zusammenzutragen, die es gestatteten, die bereits existierenden Erklärungsmodelle zu verallgemeinern oder sogar völlig neue theoretische Ansätze aufzustellen.

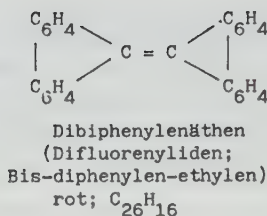
Graebe selbst unternahm nach 1868 keinen weiteren Versuch, eine als neu und eigenständig zu bezeichnende Farbstofftheorie zu formulieren; seine Verdienste lagen vielmehr darin, daß er die Reihe der Wittschen Chromophore um eine Gruppe bereicherte, die man bis dahin allgemein als "nicht-farbgebend" betrachtet hatte: die C-C-Mehrfachbindung¹⁹¹⁾. Es wurde bereits gesagt, daß Graebe selbst es war, der 1868 darauf hingewiesen hatte, daß eine "innigere Lagerung" der Kohlenstoffatome wohl keinen Einfluß auf die Farbe eines Moleküls habe. Ganz in diesem Sinne hieß es noch 1889 (!) in Rudolf Nietzkis "Chemie der Organischen Farbstoffe":

"Wir kennen z.B. keinen gefärbten Kohlenwasserstoff, und auch die durch Eintritt einwerthiger Elemente entstehenden Substitutionsprodukte dieser Körper sind sämmtlich farblos."¹⁹²⁾

Diesen Satz mußte Nietzki acht Jahre später, dank Graebes Arbeiten über farbige Kohlenwasserstoffe, gründlich revidieren, und so schrieb er in der dritten, 1897 erschienenen Auflage seines Werkes:

"Die früher vertretene Anschauung, dass Kohlenwasserstoffe nicht gefärbt sein können, ist durch das Bekanntwerden mehrerer zweifellos gefärbter Kohlenwasserstoffe unhaltbar geworden. Als Beispiel gefärbter Kohlenwasserstoffe können das Carotin und Biphenylenäthen gelten. Letzterer Kohlenwasserstoff enthält als Chromophor zweifellos die Gruppe >C=C< . Durch Reduktion wird er in einen wasserstoffreicheren farblosen Kohlenwasserstoff (Leukokörper) übergeführt, aus dem er durch Oxydation wieder erhalten werden kann."¹⁹³⁾

Interessanterweise war Graebe keineswegs der erste, der auf die Existenz farbiger Kohlenwasserstoffe aufmerksam machte: Schon 1847 hatte William Christopher Zeise (1789-1847) den rotbraunen Farbstoff der Mohrrübe, das Carotin, als Kohlenwasserstoff angesprochen, und 1876 wollten de la Harpe und Willem Anne van Dorp bei der Oxidation des Fluorens ebenfalls einen roten Kohlenwasserstoff, das "Dibiphenylenäthen" (Difluorenyliden), erhalten haben:



Diesen Behauptungen schenkte man zunächst allerdings wenig Glauben, und das galt um so mehr, seit sich das ursprünglich für gelb gehaltene Chrysen doch als farblos entpuppt hatte: Auch im Falle des Carotins bzw. des "Dibiphenylen-äthens" glaubte man davon ausgehen zu dürfen, daß deren Farbe letztlich kleinen Verunreinigungen zuzuschreiben sei. Im Verlaufe seiner Studien über den Steinkohlenteerbestandteil Fluoren fiel das rote "Dibiphenylenäthen" im Jahre 1892 nun auch Graebe in die Hände, der alle früheren Angaben über die Farbe dieses Kohlenwasserstoffs in jeder Beziehung bestätigen konnte. Er war sich seiner Sache so sicher, daß er erstmals nach einer Erklärung für das unerwartete Phänomen suchte. Diese lautete:

"Für das Gefärbtsein des Dibiphenylenäthens ist offenbar die Gruppe >C=C< wesentlich, da sowohl das Bromadditionsproduct, wie der durch Reduction entstehende Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$, farblos sind. ... Die Atomgruppierung des rothen Kohlenwasserstoffs zeigt Analogie mit derjenigen des Azobenzols, nur haben die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome auf die Färbung einen geringeren Einfluss wie die Stickstoffatome, da sowohl Diphenyläthen wie Tetraphenyläthen farblos sind. Damit eine Färbung auftritt, ist eine weitere Kohlenstoffcondensation nöthig, wie sie in den Biphenylengruppen vorhanden ist."¹⁹⁴⁾

Die Frage, ob C-C-Doppelbindungen auch in anderen Substanzen als Chromophor wirken können, beschäftigte Graebe in diesen Jahren immer wieder. So schrieb er, seit 1882 an der Konstitutionsaufklärung des Diphthalyls arbeitend, an seinen Freund Liebermann:

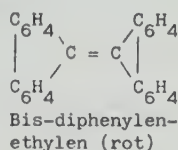
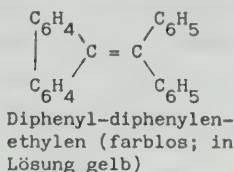
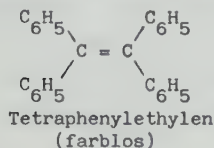
"Sehr interessirt hat mich der Farbstoffcharacter des Diphtalyls. Es wäre interessant zu untersuchen, welche Rolle die doppelte Kohlenstoffbindung spielt & ob das betreffende Derivat des Hydrodiphtalyls auch gefärbte Lacke liefert."¹⁹⁵⁾

Natürlich war es eine schöne Bestätigung seiner Ansichten, als Graebe 1893 nachweisen konnte, daß auch das bereits seit längerem bekannte Acenaphthylen



Acenaphthylen

im Reinzustand ohne jeden Zweifel farbig ist. Weitere überzeugende Beispiele für farbige Kohlenwasserstoffe fand 1900 der Baeyer-Schüler Johannes Thiele (1865–1927) in Form der Fulvene. Damit war nun endgültig akzeptiert, daß offenbar auch die Gruppe >C=C< als Chromophor fungieren könne; deren Wirkung trat, wie schon Graebe durch eine Gegenüberstellung von

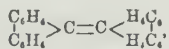


merkte, allerdings nur dann hervor, wenn die Gruppen, die die Wasserstoffatome des Ethylens substituierten, ein möglichst ausgedehntes System konjugierter Doppelbindungen bildeten. Graebe schrieb:

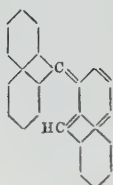
"Mais je dois ajouter que les chromogènes composés de deux atomes de carbone reliés entre eux par une double liaison, ne sont que des chromogènes faibles. Ils ont besoin, pour devenir apparents, d'une seconde condensation des groupes substituants."¹⁸⁶⁾

Zum Schluß sei als Kuriosität vielleicht noch erwähnt, wie der Versuch aussah, die Farbigkeit des von Graebe untersuchten "Dibiphenylenäthen" nach der Chiontheorie zu erklären. Um das nach Nietzkis Theorie erforderliche chinoide Bindungssystem nachweisen zu können, sahen sich die Anhänger der Chinontheorie nämlich gezwungen, Zweifel an der von Graebe vorgeschlagenen Strukturformel anzumelden, obwohl diese sowohl durch Synthese- als auch durch Abbauver-
suche eigentlich recht gut abgesichert war. Wie gewaltsam man die Fakten "uminterpretierte", damit sie in das System der Chinontheorie paßten, geht aus folgendem Abschnitt sehr deutlich hervor:

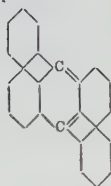
"Graebe represents the hydrocarbon from fluorene by the formula



and therefore terms it dibiphenylenethene; I venture to suggest that it would be more appropriately named Erythrophene, a term which does not commit us to any definite view as to its constitution. I have no hesitation in asserting that a hydrocarbon represented by the formula proposed by Graebe would be colourless, and I would suggest the formula given below as more probable; at the same time, it may be pointed out that the yellow hydrocarbon $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$ (xanthophene) which van Dorp and de la Harpe obtained together with "erythrophene" may be a diphenylenated anthracene.



Erythrophenanthrene.



Xanthophenanthrene.

Both hydrocarbons are represented by quinonoid formulae and the "quinoid radicles" are heavily "weighted"; hence they are somewhat intensely coloured."¹⁹⁷⁾

Der scheinbare Gegensatz zwischen Chinon- und Chromophortheorie ließ sich erst beheben, als man begann, die Chinonstruktur selbst als ein Chromophor unter vielen weiteren anzusprechen, die man bei der Untersuchung organischer Farbstoffe als solche kennengelernt hatte. Wenn die bis zur Jahrhundertwende entwickelten Farbstofftheorien das Phänomen der Farbigeit auch nur bedingt erfassen konnten, da sie ausschließlich mit chemischen, nicht aber mit physikalischen Begriffen operierten, so ist zusammenfassend doch eines festzuhalten: Das Suchen nach einer Gesetzmäßigkeit, die die Struktur einer organischen Verbindung mit deren Farbe korrelieren konnte, war zweifellos ein sehr deutlicher Ausdruck für das Bemühen, die Farbstoffchemie auf eine wissenschaftliche Grundlage zu stellen. Eine solche Theorie sollte ja nicht nur bereits vorliegendes Tatsachenmaterial ordnen, sondern - im Idealfall - zugleich Prognosen auf die Frage ermöglichen, welche Struktur eine Verbindung haben müsse, damit sie bestimmte Farbeigenschaften besitze. Sie sollte also dazu beitragen, die rein empirische Suchstrategie in der organischen Chemie zugunsten einer systematischeren, zielgerichteteren Vorgehensweise abzulösen.

Nach diesem Kapitel, daß dazu angetan war, abschließend noch einmal die Umbruchphase aufzuzeigen, in der die organische Chemie sich in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts befand, wollen wir nun aber zu Graebes Biographie zurückkommen und danach fragen, wie sich eigentlich sein weiterer Lebensweg gestaltete.

16.6. Nationale Spannungen

Aus den uns erhaltenen Dokumenten geht immer wieder hervor, daß Graebes achtundzwanzigjähriger Aufenthalt in Genf nie völlig frei von nationalen Spannungen war, wozu mehrere Faktoren beitrugen. Da sind zum einen Sprachschwierigkeiten zu nennen, denn Graebe tat sich nach eigenem Bekunden mit dem Erlernen der französischen Sprache sehr schwer, ein Umstand, der ihm die Integration im welschen Genf nicht gerade leichter gemacht haben wird:

"Meine Vorlesung ist für Genf sehr besucht, [?] ungefähr 60 Zuhörer, darunter vier sehr nette Damen. Im Anfang ging es mit dem Französisch etwas schlecht, aber jetzt bin ich über das Schlimmste hinaus. Auch sind die Experimente ein gutes Mittel sich über alle Schwierigkeiten hinaus zu helfen."¹⁸⁸⁾

Ähnlich äußerte er sich gegenüber Rudolf Schmitt, der damals schon Chemie-Professor am Polytechnikum in Dresden war:

"Die ersten Vorlesungen hätte ich glücklich hinter mir & so werde ich mich an das Französisch schon gewöhnen. Vorläufig muß ich durch Unverdrossenheit im Sprechen die Fehler & Mängel ersetzen."¹⁸⁹⁾

Sein französischsprachiger Schüler und späterer Nachfolger auf dem Genfer Lehrstuhl, Amé Pictet (1857–1937), berichtete, Graebe habe anfangs jede Vorlesungsstunde Wort für Wort schriftlich ausarbeiten und übersetzen müssen, um den Text dann auswendig zu lernen und vorzutragen. Pictets Urteil über Graebes Sprachbegabung fiel sehr hart aus, und er hielt fest, daß sein Lehrer auch nach Überwindung der Anfangsschwierigkeiten immer mit ausgeprägt deutschem Akzent gesprochen habe:

"Or la tache était rude, car il ne savait pas un mot de français. Il s'en tira quand même, bien qu'il fût obligé, au moins dans la première année, d'écrire chaque leçon en allemand, de la faire traduire, d'apprendre par coeur le texte français et de le débiter tant bien que mal, plutôt mal. Mon frère Guillaume qui suit son premier cours m'écrit à Bonn qu'il est presque incompréhensible, qu'il bafouille en forgeant des mots impossibles, mais que cependant on l'écoute parce qu'il paraît très fort. ... Plus tard Graebe fit des progrès, mais sans jamais arriver à la perfection, ou même en approcher. Pendant les 23 ans qu'il passa à Genève il n'apprit jamais le français à fond, il ne sut jamais se débarrasser de la prononciation teutonne de certains noms chimiques, et cela fut la cause que cette prononciation se perpétua chez les étudiants et résista à tous les efforts que je fis pour la déraciner."²⁰⁰⁾

Die Autobiographie Pictets, der ein leidenschaftlicher Schweizer Patriot war und wie die meisten seiner französischsprachigen Landsleute große Sympathien für Frankreich und die französische Kultur hegte, verdeutlicht, daß die Front zwischen Graebes Überwiegend deutschen Studenten und der Minorität seiner Genfer Schüler stets spürbar blieb, trotz der internationalen Atmosphäre an der Universität. So berichtete Pictet, daß es gelegentlich durchaus zu Auseinan-

dersetzungen im Labor kam, etwa wenn die Deutschen es wagten, Genf und dessen Einwohner in einer Weise zu apostrophieren, die von den Einheimischen als herabwürdigend empfunden wurde²⁰¹). Mehrfach klingt in dieser Autobiographie auch an, wie sehr es den aus einer alteingesessenen, vornehmen Genfer Familie stammenden Pictet anfocht, daß die Umgangssprache in Graebes Laboratorium Deutsch und nicht Französisch war:

"La plupart étaient des [Allemands]; en fait de Genevois il n'y avait guère que Jean Duval, un Jaccard, un Henri et Chodat ... Inutile de dire que je m'appliquai à parler exclusivement français aux [Allemands], on n'avait point parlé ma langue en Allemagne."²⁰²

Und an anderer Stelle:

"Toutes ces publications paraissaient, bien entendu, dans les périodiques allemands, Berichte ou Annalen. L'allemand était aussi la langue courante du laboratoire."²⁰³

Inwiefern die in der Genfer Universitätsgeschichtsschreibung durchgängig anzutreffende Darstellung, nach der Graebe seine deutschen Studenten allzuoft gegenüber den französischsprachigen bevorzugt und diesen zum Nachteil der Franzosen zu guten Posten verholfen haben soll²⁰⁴), berechtigt ist, wird wohl nicht mehr völlig zu klären sein. Fest steht, daß Graebe sich im Universitäts-senat dafür einsetzte, bei den schriftlichen Examina auch die deutsche Sprache zuzulassen, was die Majorität seiner Kollegen ablehnte und ihm - man denke etwa an die oben zitierten Äußerungen Pictets - möglicherweise einige Aversionen eingetragen haben mag²⁰⁵). Das Studium der Fakultäts- und Senatssitzungsprotokolle läßt, das ist nicht zu leugnen, tatsächlich erkennen, daß er sich mehrfach für das berufliche Fortkommen seiner überwiegend deutschen Assistenten einsetzte, wobei ihm insbesondere das Schicksal seiner Landsleute Friedrich Kehrmann und Fritz Ullmann am Herzen lag. Doch protegierte er nachweislich auch die beiden Genfer Amé Pictet²⁰⁶) und Philippe Auguste Guye (1862-1922)²⁰⁷) - beide wurden später Professoren an der Universität ihrer Vaterstadt -, so daß der Vorwurf, Graebe habe sich auf Kosten von Genfern gleicher Qualifikation nur für das Wohl seiner deutschen Studenten eingesetzt, zumindest in dieser Ausschließlichkeit nicht zutreffen dürfte.

Es ist zu vermuten, daß Graebe sich in seiner französischsprachigen Umgebung nicht immer sehr diplomatisch und geschickt verhalten haben wird: Zweifellos war er ein deutscher Patriot und allein die Tatsache, daß sich auf seine Initiative hin ein "Deutscher Club" in Genf etablierte - Graebe war, so lange er in Genf lebte, dessen Präsident - und er gesellschaftlich vorwiegend mit Bekannten aus der "deutschen Kolonie" verkehrte, spricht dafür, daß Graebes An-



Abb. 79: Graebe fiel es nicht leicht, sich in seiner französisch-sprachigen Umgebung einzuleben. Dieser Umstand war wohl nicht nur Sprachschwierigkeiten anzulasten; Graebe tat aus eigener Initiative zweifellos auch manchen Schritt, der dazu angetan war, seine Außenseiterposition eher zu zementieren: So gründete er z.B. einen "Deutschen Club", der es sich zur Aufgabe gesetzt hatte, die deutsche Kultur im Ausland hochzuhalten. Zu den Aktivitäten des Vereins, dessen Präsident Graebe war, bis er Genf im Jahre 1906 verließ, gehörte z.B. die Organisation von regelmäßigen Stammtischen – dabei durfte bayerisches Bier selbstverständlich nicht fehlen – oder von glanzvollen Bällen, um Kaisers Geburtstag zu feiern. Ob man auch so taktlos war, im französisch geprägten Genf "Sedan-Feiern" zu veranstalten und lautstark des Sieges der Deutschen über Frankreich zu gedenken, ist nicht bekannt. (Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Mappe 1933-114)



Abb. 80: Graebe heiratete verhältnismäßig spät: Im Alter von 54 Jahren nahm er Albertine Burgdörfer (1860-1936) zur Frau. Seine Gemahlin war zwar gebürtige Genferin, stammte väterlicherseits aber aus einer deutsch-schweizerischen Familie.
(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnummer 1210/17)

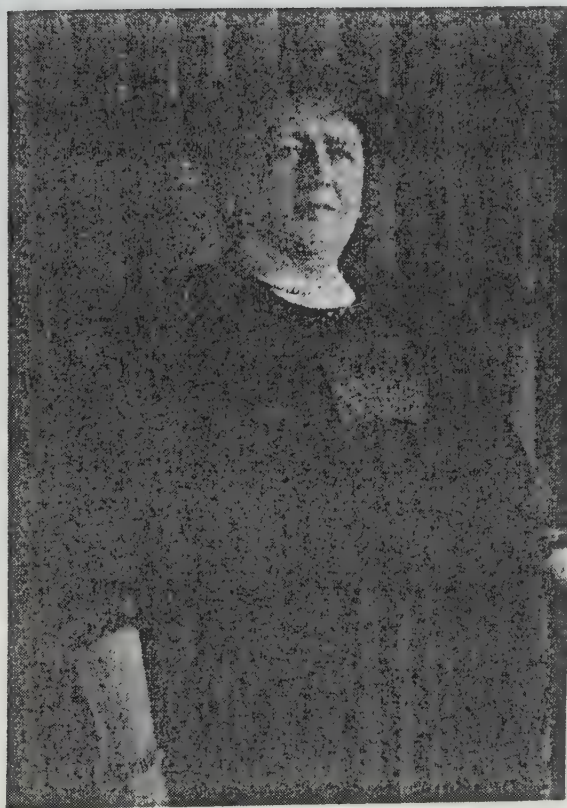


Abb. 81: Die stattlich gebaute Albertine Burgdörfer, die auf allen von ihr erhaltenen Photographien sehr energisch ausschaut, soll vor ihrer Heirat als Lehrerin tätig gewesen sein. In Graebes Briefen wird sie so gut wie nie erwähnt, so daß man über ihre Biographie kaum Angaben machen kann.

(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnummer 1209)

passungsfähigkeit bzw. sein Integrationswille zumindest nicht sehr ausgeprägt war. Welche Aktivitäten der "Deutsche Club" entwickelte, auf welche Art man dort "die Pflege deutscher Kultur im Ausland" betrieb, läßt sich erahnen, wenn man den aus Graebes Nachlaß stammenden "Biergutschein" (Abb. 79) betrachtet und dazu einige der Briefe liest, die der ebenfalls am Vereinsleben teilhabende Pathologe Max Askanazy (1865-1940) an Graebe schrieb:

"Ihre Schöpfung, der deutsche Club, gedeiht ziemlich gut. Wir treffen uns in der Regel 2mal im Monate. ... Eine längere Diskussion entspann sich über die Form der Geburtstagsfeier für unseren Kaiser. Schließlich hat man sich doch wieder für einen Ball entschieden, der dem Ansehen der deutschen Colonie wohl am meisten entspricht."²⁰⁸⁾

Und einige Jahre später, als man Askanazy zum Präsidenten des "Deutschen Clubs" und damit zum Nachfolger Graebes gewählt hatte:

"... Ich entschloß mich, die Wahl (der Majorität) zum Praesidenten anzunehmen ... Ich bin stolz darauf, in Ihren Spuren zu wandeln. ... Meine erste bescheidene Leistung ist, daß ich von dem Herrn Gesandten v. Bülow die Zusage erhielt, daß er zu der Kaisergeburtstagsfeier nach Genf kommt. ... Inzwischen ist hier übrigens auf Anregung des Militär-Attachés in Bern noch ein deutscher Militär-Verein entstanden, der die ehemaligen Soldaten kameradschaftlich zu vereinigen sucht."²⁰⁹⁾ ... "Im Juni will dieser Verein eine Fahnenweihe veranstalten. Sie sehen, daß man hier sehr vereinslustig ist, zum Überfluß ist auch eine d[eutsche] Handelskammer entstanden."²¹⁰⁾

Vor dem Hintergrund dieser "Deutschtümelei" ist es nicht allzu erstaunlich, daß Graebe, der sich im landschaftlich reizvoll gelegenen Genf eigentlich sehr wohl fühlte, nie Zugang zur Genfer "haute volée" fand, die bis heute ja Überwiegend französisch geprägt ist. Anders als sein Kollege Carl Vogt blieb er immer ein Fremdkörper. Daran änderte sich auch nichts, als Graebe im Jahre 1895 die gebürtige Genferin Albertine Burgdörfer (1860-1936) heiratete, die allerdings väterlicherseits aus einer deutsch-schweizerischen Familie stammte (Abb. 80, 81). Leider ist es nicht gelungen, über die Biographie der Albertine Burgdörfer nähere Details zu ermitteln²¹¹⁾; auch in Graebes Privatbriefen spielt sie eine seltsam untergeordnete Rolle. So bleibt uns nur der - seinem Nekrolog entnommene - Hinweis, daß seine Ehe mit der ausgebildeten Lehrerin angeblich glücklich gewesen sei, jedoch kinderlos blieb²¹²⁾.

16.6.7. Resignation

Anders als für viele Deutsche, für die eine Schweizer Professur nur eine vorübergehende Episode ihrer akademischen Laufbahn darstellte, war Genf für Graebe Höhepunkt, aber zugleich auch Endstation seiner Karriere. Wie dem nachfolgend wiedergegebenen Zitat zu entnehmen ist, hatte auch er seine Stellung in Genf einige Zeit lang als Sprungbrett für eine Berufung auf einen reichsdeutschen Lehrstuhl betrachtet, doch vergeblich. Als er davon erfuhr, daß Erlenneyer sich wegen andauernder heftiger Kopfschmerzen vorzeitig pensionieren lassen wolle, schrieb er, auf dessen Lehrstuhl an der Technischen Hochschule in München spekulierend, an seinen ehemaligen Lehrer:

"Lieber College! ... Schon aus der Zeitung hatte ich zu meinem Leidwesen erfahren, daß Gesundheitsrücksichten Sie veranlaßt haben, Ihre Entlassung zu nehmen. ... Dadurch tauchte mir die Frage auf, ob man in Deutschland wohl noch daran denkt mich gelegentlich zurück zu berufen & so habe ich offen gesagt auch an Ihre Stelle gedacht. Ich habe ja freilich keine Ahnung wie Sie & Ihre Kollegen über die Besetzung Ihrer Stelle denken, auch bin ich über dieselbe selbst im Ganzen wenig orientirt. Ferner fühle ich mich ja in Genf recht wohl. Doch würde das rege chemische Leben in München eine große Anziehung auf mich ausüben. Wesentlich habe ich mich aber entschlossen an Sie zu schreiben, um zu verhindern, daß sich nicht die Ansicht bilde, ich sei zu fest in Genf gebunden, auch mögte ich nicht zu sehr zu dem alten Eisen gezählt werden."²¹³⁾

Schließlich fand er sich ein bißchen traurig und resigniert aber damit ab, daß er aus Altersgründen wohl nicht mehr mit einem Ruf rechnen könne:

"Gewiß wäre ich recht gerne nach Deutschland zurückgekehrt, jetzt, wo ich mich dem Alter von 50 Jahren nähere, habe ich aber wohl den richtigen Anschluß veräumt. Doch ist es auch gut so. Hat die kleine Universität, der Mangel an genügender Hülfe im Unterrichten, die geringen Mittel auch manches Nachtheilige, namentlich für eigene Arbeiten, so ist doch im Großen & Ganzen meine Stellung eine schöne; ein deutsches Laboratorium auf romanischem Boden."²¹⁴⁾

Die nationalen Spannungen, von denen eben die Rede war, verschärften sich im politischen Vorfeld des Ersten Weltkrieges zunehmend. Das, sowie die steten Querelen und Auseinandersetzungen mit Kollegen - Hauptkonfliktpunkt waren meist Stellenbesetzungen - und nicht zuletzt die vielen Examina ermüdeten ihn schließlich. Wie unerfreulich die Situation geworden war, ist auch daran abzulesen, daß man die aus Anlaß von Graebes 25-jährigem Dienstjubiläum als Professor an der Universität Genf anberaumte Feier nicht am Orte seines Wirkens veranstaltete, sondern "auf dankbarem deutschen Boden"²¹⁵⁾, in Kassel. Welcher Art die Schwierigkeiten waren, die Graebe das Leben in Genf immer schwerer machten, ist folgendem Brief zu entnehmen:

"Wir hatten ... gestern eine Fakultätssitzung, bei der ich nicht fehlen konnte. Obwohl ich diese Sitzungen fast nie mehr besuche, mußte ich gestern im Interesse meiner Assistenten hingehen. Ein großer Theil der Professoren hatte

die speciell gegen mein Laboratorium gerichtete Absicht, den Assistenten zu verbieten, Doctorarbeiten zu geben und zu leiten. In meinem Laboratorium sind augenblicklich 30 Doctoranten und das hat den Neid der Anderen erweckt. Jedenfalls hätte ich lieber an Ihrer Festtafel gesessen als mich mit meinen Collegен herum zu zanken. Doch thut es manches Mal gut, etwas grob zu werden. Immer mehr lebe ich mich in den Gedanken hinein, mich zurück zu ziehen und dann wohl mich in Frankfurt niederzulassen."²¹⁶⁾

Caro tröstete ihn daraufhin mit folgenden Worten:

"Mit größtem Interesse, wenn auch nicht mit Freude, habe ich Ihrem lieben Briefe die Mittheilung Ihrer Differenzen mit den Diis minoribus unter Ihren Genfer Collegен entnommen. Sie stehen ja himmelweit darüber, aber Moskito-Bisse sind doch eine unangenehme Plage und können einem das Dasein verbittern. Hoffentlich werden Sie alle derartigen kleinen Anfechtungen siegreich Überwinden, die "Graebe-Feier" hat Ihnen doch gezeigt, mit welcher Verehrung die ganze Mitwelt auf Sie blickt! Sollten Sie aber immer mehr mit dem einmal in Ihnen aufgetauchten Gedanken einer Übersiedlung nach Frankfurt, in Ihre alte Heimath, sich befreunden, so würde ich die Verwirklichung dieses mir nach allen Richtungen hin als glücklich erscheinenden Gedankens in Ihrem Interesse und im Interesse unser deutschen Wissenschaft und Industrie mit heller Freude begrüßen."²¹⁷⁾

Aus diesem Briefzitat geht hervor, daß Graebe schon 1904 mit dem Gedanken spielte, Genf zu verlassen, eine Idee, die er 1906 in die Tat umsetzte. Seinem bereits habilitierten Assistenten Ullmann riet er angesichts der Tatsache, daß dieser ob seiner deutschen Staatsangehörigkeit vermutlich doch keinerlei berufliche Chancen an der Universität Genf haben werde, es ihm gleich zu thun:

"Die hiesigen Verhältnisse haben sich unter dem Einfluß der herrschenden Radicalenpartei in einer Art entwickelt, die mir wenig behagt. Doch ist es mehr ein gewisses Bedürfniß nach Ruhe und vor Allem der Wunsch nach Deutschland zurückzukehren, die hierbei bestimmend einwirken. Ich habe ganz unabhängig hiervon seinerseits Ullmann gerathen, den Versuch zu machen, in Deutschland Privatdozent zu werden, da hier, bei den vielen Genfer[n], die auf meine Erbschaft warten, für einen Ausländer keine Aussicht ist ..."²¹⁸⁾

So entschloß er sich, nach Deutschland zurückzukehren, und suchte 65-jährig, vor der in Genf üblichen Pensionierungsgrenze von siebzig Jahren, um seine Emeritierung nach. Rückschauend urteilte er später einmal so über diesen Schritt:

"Daß ich verhältnißmäßig jung meinen Abschied in Genf nahm, ist auf verschiedene Momente zurückzuführen. Ich hatte schon seit einiger Zeit die Sehnsucht, in die Heimat zurückzukehren. Dann kam eine gewisse Ermüdung hinzu, wozu neben dem Unterricht vor allem die große Zahl der Prüfungen, die ich abzuhalten hatte, beitrug. Vor allem hatten sich aber nach dem Tod der älteren, den guten genfer Familien angehörenden Professoren die Verhältnisse in der Fakultät unangenehm gestaltet und, meiner Ansicht nach, das Studium der Chemie sehr ungünstig beeinflußt. An der Spitze der Unterrichtsverwaltung standen in der letzten Zeit sehr antideutsche Persönlichkeiten und machten sich bei Besetzungen der Stellen immer mehr die Rücksichten auf die äußerste Radikale Partei geltend. Es war mir daher trotz aller Versprechungen nicht möglich zu erreichen, daß einer meiner vortrefflichen deutschen Assistenten, wie Dr. Kehrman

oder Dr. Ullmann trotz langjähriger erfolgreicher Thätigkeit und trotz ihrer wissenschaftlichen Leistungen, Förderung oder Anerkennung erlangten. Ich mußte denselben daher zum Schaden meines Instituts & des Unterrichts rathen, nach Deutschland zurückzukehren. Ich hätte wohl mehr erreichen können, wenn ich mich der radikalen Partei angeschlossen hätte, dies widersprach aber meiner Überzeugung; auch war ich immer Deutscher geblieben, was mir die Stellung nicht erleichterte."¹⁹⁾

17. Lebensabend in Frankfurt am Main (Herbst 1906 - Januar 1927)

Am 10. Oktober des Jahres 1906 kehrte er nach Deutschland zurück und wählte seine Vaterstadt Frankfurt am Main, in der auch seine inzwischen verwitwete Schwester Elise lebte, zum Alterswohnsitz. Im ersten Stock ihres Hauses in der Westendstraße, einer bis heute "guten" Wohngegend Frankfurts, wohnte nun auch das Ehepaar Graebe.

Nach seiner Übersiedlung ins Reich mußte sich der "Privatier" Graebe einen ihn täglich fordernden Aufgabenbereich erst selber aufbauen, denn eine "feste" Stellung hatte er von nun an nicht mehr inne. Während die meisten seiner etwa gleichaltrigen Fachkollegen, wie z.B. Baeyer, Liebermann, Wichelhaus und Glaser, noch in Amt und Würden waren, genoß Graebe es, endlich von allen Verpflichtungen und Zwängen frei zu sein und ganz den eigenen Interessen leben zu können:

"Vorläufig habe ich reichlich mit unserer Wohnung zu thun. Dann werde ich wohl Zeit und Muße finden wieder mehr zu lesen; in den letzten Jahren kam ich in Genf wenig dazu. Ob ich später, wenn das neue Laboratorium des physikalischen Vereins fertig ist, die ein[e] oder die andere Arbeit wieder aufnehme, weiß ich noch nicht. Vorläufig freue ich mich darüber, daß ich nicht mehr wie früher im Oktober so viel zu examinieren habe sondern ganz frei von dieser unangenehmen Verpflichtung bin."¹⁾

Im Laboratorium arbeitete Graebe in seiner Frankfurter Zeit nicht mehr, obwohl er dazu potentiell Gelegenheit gehabt hätte: schon im Dezember 1906 hatte er sich um Kontakte zum 1824 gegründeten Physikalischen Verein Frankfurts bemüht²⁾, der im damaligen kulturellen Leben der Stadt eine wichtige Rolle spielte, bot dieser Verein neben der 1817 gegründeten Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft den Frankfurter Bürgern bis zum Jahre 1914, in dem Frankfurt Universitätsstadt wurde, doch die einzige Möglichkeit zum Studium naturwissenschaftlicher Fächer³⁾. Während sich die Senckenbergische Gesellschaft vorwiegend der Pflege von Zoologie und Mineralogie verschrieben hatte, setzte sich der Physikalische Verein zum Ziel, Physik, Meteorologie und Chemie in Forschung und Unterricht zu vertreten. Eigens angestellte und besoldete Do-

zenten und Professoren bildeten in vereinseigenen Laboratorien - letztere wurden später in die naturwissenschaftliche Fakultät der Frankfurter Universität integriert - zum einen Studenten der Naturwissenschaften aus, zum andern wandten sich Fachleute in regelmäßigen populärwissenschaftlichen Vorträgen aber auch an den interessierten Laien.

Auf Fürsprache und Antrag des ebenfalls im Physikalischen Verein aktiven, bei der Firma "Cassella" beschäftigten Chemikers Leo Gans (1843-1935) wurde auf der Vorstandssitzung vom 7.3.1907 der Beschluß gefaßt, Graebe kostenlos "ein Laboratoriumszimmer im Neubau" des Physikalischen Vereins zu überlassen⁴⁾. Von der ihm damit gebotenen Möglichkeit, seine experimentellen Arbeiten wieder aufzunehmen und fortzuführen, scheint Graebe allerdings nie Gebrauch gemacht zu haben⁵⁾. Sein "Altershobby", die Chemiegeschichte, hatte ihn in Kürze so sehr absorbiert, daß er auf die Bitte, im Frühsommer 1909 in der seinerzeit auf Initiative von Victor Meyer gegründeten Heidelberger Chemischen Gesellschaft vorzutragen, zwar in Aussicht stellte, gelegentlich über ein chemiehistorisches Thema zu sprechen, einen Vortrag über ein "rein" chemisches Sujet aber zurückwies:

"Die Aufforderung von Ihnen und von Curtius in der Heidelberger Chemischen Gesellschaft einen Vortrag zu halten, hat mich sehr gefreut. Da ich aber seit meinem Weggang von Genf keine Arbeit mehr in Angriff genommen habe, so wüßte ich im Augenblick kein geeignetes Thema. Ich habe in Folge des Berthelot-Nachrufs die Absicht, einige die organische Chemie betreffende Fragen historisch zu studieren. Ob ich schon in kürzerer Zeit etwas davon herausschälen kann, weiß ich nicht. Sollte dies später möglich sein, so melde ich mich."⁶⁾

Wollte man für den letzten Lebensabschnitt Graebes Themen- und Sachbereiche nennen, mit denen diese Frankfurter Jahre kurz und prägnant charakterisiert werden könnten, so müßte neben dem Schlagwort "Chemiegeschichte" - wir werden darauf in einem eigenen Kapitel zurückkommen - wohl ein weiteres fallen, mit dem die zahlreichen Ehrenbekundigungen zu umreißen wären, die Graebe im Alter zuteil wurden. Ferner ist zu erwähnen, daß Graebe, der über ein stattliches Vermögen verfügte, zumindest vor Ausbruch des Ersten Weltkrieges einige große Reisen unternahm, so z.B. eine Schiffsreise nach Algerien und Tunesien (1909)⁷⁾ und zwei weitere nach Ägypten (1910 und 1911)⁸⁾. Derartige "Orientreisen" waren unter den Spitzenvertretern von chemischer Industrie und Wissenschaft damals offenbar "en vogue", denn auch von Friedrich Bayer jun. (1851-1920), Henry Theodore von Böttinger (1848-1920), Carl Duisberg⁹⁾ - alle drei gehörten zu den Führungskräften der Bayer-Werke in Leverkusen - und dem BASF-Chemiker Carl Glaser¹⁰⁾ ist bekannt, daß sie in jenen Jahren in Ägypten Ferien machten. Eine der beiden Ägyptenreisen unternahm Graebe, um seinen siebzigsten

Geburtstag auf ganz besondere Weise zu begehen; schon vor Antritt der Fahrt hatte er sich in Frankfurt vorsorglich Gruß- und Dankeskarten mit dem Aufdruck "Für die freundlichen Glückwünsche zu meinem siebzigsten Geburtstage sage ich Allen, die mich durch dieselben erfreut haben, herzlichsten Dank. An Bord des Dampfers Cleveland. C. Graebe" anfertigen lassen, die er nicht ohne gewisse Eitelkeit verschickt haben wird - immerhin war es nicht jedermann gegeben, einen solchen Jahrestag auf einem Luxus-Liner zu feiern. Die Lektüre der Graebeschen Reiseberichte¹¹⁾ ist allgemein recht enttäuschend, zeugen sie doch von einer sehr oberflächlichen Betrachtungsweise der jeweils besuchten Städte und Länder. Was er für schildernswert erachtete, betraf so gut wie ausschließlich Bemerkungen über den Zustand der Schiffskabinen, die Hotelzimmer, die Qualität der Verpflegung, gesellige Veranstaltungen an Bord sowie prominente Mitreisende. Die unbekannten Länder selbst, ihre Kultur, ihre Einwohner, ja selbst ihre touristischen Sehenswürdigkeiten schienen Graebe, soweit dies aus seinen Briefen und Tagebüchern hervorgeht, dagegen nicht in besonderer Weise interessiert oder fasziniert zu haben.

Was die Graebe zuteilgewordenen Ehrungen anbetrifft, so wollen wir nicht auf jede davon im Detail eingehen, zumal aus diversen Briefen hervorgeht, daß seine Ehrenmitgliedschaft in verschiedenen namhaften Akademien und Standesorganisationen oftmals der entsprechenden Protektion einflußreicher Freunde zu verdanken war - für Graebe verwandten sich insbesondere Emil Fischer¹²⁾, Carl Duisberg¹³⁾ und Otto N. Witt¹⁴⁾ - und mithin nicht zwangsläufig als objektives Maß für seine wissenschaftshistorische Bedeutung gewertet werden darf. Immerhin spiegeln diese Ehrungen aber wider, was Zeitgenossen ihm an äußerlichen Bekundigungen ihrer Wertschätzung schuldig zu sein glaubten: Der heute selbst unter Chemiehistorikern weitgehend Vergessene war zu Lebzeiten ein von seinesgleichen außergewöhnlich respektierter Mann, der zu den großen, prägenden Persönlichkeiten, zu den Koryphäen der wissenschaftlichen Chemie gezählt wurde (Abb. 82, 83)¹⁵⁾. Als Ausdruck der großen Hochachtung, mit der Fachkollegen auf sein Werk und Wirken blickten, sind wohl insbesondere die folgenden Ereignisse zu interpretieren:

1. Graebe wurde im Jahre 1907 zum Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewählt¹⁶⁾, eine Ehre, die sicherlich mehr war als eine bloß symbolische Geste der Begrüßung gegenüber dem gerade ins "Vaterland" Zurückgekehrten. Stolz war man auch in Frankfurt, daß einer der berühmt gewordenen Söhne der Stadt gerade seine Heimat zum Alterswohnsitz erkoren hatte und so bestimmte der Frankfurter Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker ihn, den "Erfinder der Alizarinsynthese", zum Vorsitzenden¹⁷⁾.



Abb. 82: Graebe war zu Lebzeiten ohne jeden Zweifel eine von seinen Fachgenossen in ganz besonderem Maße geehrte und hochgehaltene Persönlichkeit. Im Alter wurde er, der immer wieder gefeierte "Erfinder der Alizarinsynthese", mit mannigfachen Auszeichnungen und Ehrungen überhäuft; eine beeindruckende Zahl von prachtvoll gestalteten Urkunden, von Medaillen und Glückwunschschreiben sind mit seinem Nachlaß ins Deutsche Museum in München gelangt und zeugen auch heute noch davon, in welcher Form wissenschaftliche Akademien und Standesorganisationen dem verdienten Chemiker an herausragenden Jahrestagen ihre Huldigung ausdrückten. Die hier abgebildete Prachturkunde erhielt Graebe anlässlich der "Graebe-Feier" im Jahre 1903, mit der man seiner 25-jährigen Lehrtätigkeit an der Universität Genf gedachte. (Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Signatur 1933-139)



Abb. 83: Diese schön gebundene Adresse wurde Graebe anlässlich seines 70. Geburtstages von der Deutschen Chemischen Gesellschaft überreicht, die sich mit diesem Geschenk gegenüber einem ihrer noch lebenden Gründungmitglieder und einem ihrer ehemaligen Präsidenten erkenntlich zeigen wollte.
(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Signatur 1933-131)



Abb. 84: Im Jahre 1909 wurde Graebe von Kaiser Wilhelm II. zum Geheimen Regierungsrat ernannt. Da dieser Titel üblicherweise nur an verdiente höhere Beamte vergeben wurde, ist es um so bemerkenswerter, daß Graebe, der ja nur fünf Jahre an einer preußischen Universität gewirkt, dann den Rest seiner Hochschullaufbahn aber in der Schweiz erlebt hatte, mit einer derartig hohen Auszeichnung bedacht wurde.
(Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Mappe 8775)

2. Noch nachträglich wurde er für die Alizarinsynthese, die große Leistung seiner Jugendzeit, geehrt: Aus Anlaß des 40-jährigen Jahrestages dieser epochemachenden Synthese ging die von der "Society of Dyers & Colourists" vergebene und im Jahre 1908 erstmals verliehene "Perkin-Medaille" nämlich an zwei Deutsche - Graebe und Liebermann¹⁸⁾. Graebe konnte die ihm zuteilgewordene Ehre, mit der man allgemein "investigations, discoveries, or inventions of high scientific or industrial importance, applicable to, or connected with, the tinctorial industries"¹⁹⁾ honorieren wollte, aus Gesundheitsgründen allerdings nicht persönlich in Empfang nehmen. Doch Liebermann war am 3.4.1908 bei der Preisverleihung in Bradford zugegen²⁰⁾ und berichtete Graebe wenige Tage später folgendes über diesen Ehrentag:

"Zeitungen, Tischtelegramm, Diplom und Medaille befinden sich ja wohl nun in Deinen Händen. Allgemein wurde dem Bedauern über Dein Ausbleiben Ausdruck gegeben. Hoffentlich ist der Catharr vorüber. Am meisten habe ich bedauert, mich nicht einmal mit Dir ausführlich besprechen zu können, z.B. auch über die Legende, die sich zu bilden droht, daß die technische Darstellbarkeit des Alizarins Perkin zu danken ist. Sie stammt aus Perkins Biographie und Meldola's Nekrolog auf P., die Dir ja wohl bekannt sind. Auf Wunsch schicke ich sie Dir sonst. Die Legende fußt nicht auf falschen Thatsachen, sondern erweckt nur durch die zweideutige Anordnung und das Verschweigen der Vorgänge - z.B. im Patentierungsverfahren, den für uns unerwünschten Eindruck. In Bradford ließ sich dagegen, wie m.A. überhaupt direkt, Nichts dagegen thun; Gelegenheit dürfte sich aber zu vorsichtiger Richtigstellung bei etwaigen späteren Alizarinjubiläen finden. Bei den Sulfosäuren fehlt mir selbst die Kenntniß einiger wichtiger Punkte. Das läßt sich aber Alles bestens einmal mündlich zwischen uns abmachen; nur von dem Eindruck, den Du hast, laß mich doch gelegentlich hören. Deutsche Zeitungen und Fachzeitschriften scheinen von der Verleihung keine Notiz genommen zu haben. Ich bin ein Feind jeder Zeitungsreklame. Ich meine aber, wir sind es der verleihenden Gesellschaft doch schuldig, nachdem sie sich selbst in England darum bemüht hat, auch hier als Dank etwas durchsickern zu lassen. Ich beabsichtige daher, der Nationalzeitung (vielleicht auch Chemikerzeitung?) und würde Dich bitten, der Frankfurter Zeitung die beiliegende Notiz, die absichtlich ebenso kurz wie schmucklos, sondern rein thatsächlich abgefaßt ist, zugehen zu lassen."²¹⁾

3. Am 27.5.1909 wurde ihm - allem Anschein nach gefördert durch die entsprechende Fürsprache Witts und Duisbergs im Ministerium - der Titel des "Geheimen Regierungsrates" (Abb. 84) verliehen, eine Ehre, die im damaligen bürgerlich-titelsüchtigen wilhelminischen Deutschland viel galt und von der Mitwelt auch entsprechend gewürdigt wurde: So adressierte Graebes ehemaliger Schüler Fritz Ullmann seine Briefe, die er bis zu diesem Zeitpunkt immer an den "hochverehrten Herrn Professor" gerichtet hatte, von nun an nur noch an den "sehr verehrten Herrn Geheimrat". Die zahlreich erhaltenen Glückwunschschreiben, die Graebe aus diesem Anlaß erhielt, bringen zum Ausdruck, wie respektvoll diese Ernennung von Freunden und Kollegen zur Kenntnis genommen wurde:

"Ihre Ernennung zum Geheimen Regierungs Rate ist umso ehrenvoller, als in Preußen dieser Titel ausschließlich nur an Beamte verliehen wird und so gut wie nie eine Ausnahme gemacht wird."²²⁾

Und

"Es hat lange gedauert, bis das Ministerium sich zu dieser Tat aufgeschwungen hat, und des Begründers einer Industrie gedachte, welche Deutschland an Löhnen, Gewinnen etc. wohl ueber eine halbe Milliarde eingebracht hat."²³⁾

4. Ein festlich begangenes Ereignis war Graebes siebzigster Geburtstag im Jahre 1911 (Abb. 83). Sein ehemaliger Assistent Herman Decker hatte sich geradezu aufgedrängt, um zu diesem Jahrestag eine Ausgabe der gesammelten Schriften Graebes vorzubereiten (Abb. 34), eine Idee, mit der sich der eher bescheidene Graebe zunächst nicht recht anfreunden konnte. Mehrfach wurde er von dem anhänglichen Decker, der zu der großen Zahl von Graebes Schülern russischer Abstammung zählte, mit Briefen wie diesem geradezu bestürmt:

"Wir besitzen außer Bunsen und Bayer noch die Gesamtausgaben von Scheele, Mitscherlich, Nenky, Lavoisier, die alle dem heutigen Interesse nicht unmittelbar nahe liegen. Kekule wird von Anschütz herausgegeben. Fischer hat seine drei Arbeitsgebiete Purine, Zucker u. Eiweiß in 3 Bänden herausgegeben u. wird wahrscheinlich demnächst auch das uebrige zusammenfassen. Daß Hofmann noch nicht herausgegeben ist liegt daran, daß die Berliner Clique, die sich um diesen Namen schart, es vorzieht solch renomistische und zur Bequemlichkeit weniger dienende Unternehmungen, wie das Hofmann-Haus ins Leben zu rufen. Unzweifelhaft werden aber sofort auch seine Werke herausgegeben werden, falls sich jemand findet der die Sache in die Hand nimmt. Ich persönlich halte aber Ihre Werke für wichtiger als Hofmanns, dessen großer Anhang nicht so sehr auf die Forscherresultate, als auf seine Persönlichkeit, seine sociale Position im Mittelpunkt des Reichs, der chem. Gesellschaft u. der Berliner Gesellschaft zurückzuführen ist; dennoch würden sich seine literarisch sorgfältig gearbeiteten Abhandlungen in der Lectüre recht gut machen. Daß V. Meyer noch nicht erschienen ist, liegt hauptsächlich daran, daß sich noch niemand gefunden hat, der die Sache uebernommen hätte - mir liegt dieser Autor gar nicht. Ihr Forschungsgebiet greift in einer Anzahl von Punkten in die technischen Probleme der Farbenchemie ein. Die größten Farbenfabrikationen gründen sich auf Ihre Arbeiten und diese sind vorbildlich für jene Art wissenschaftlicher Forschung, die ohne das ideale Ziel außer Augen zu lassen, auch den practischen Seiten gerecht wird. Dann umfaßt das halbe Jahrhundert ihrer Arbeit eine Zeit welche ewig denkwürdig bleiben wird, solange man sich für org. Chemie interessieren wird, die Zeit nämlich wo auf Kekulés fundamentale Tat sich aufbauend die organische Chemie in sichere Bahnen fruchtbringender u. ruhiger Entwicklung gelangt ist. Und schließlich bilden Ihre Arbeiten ein innerlich viel fester zusammenhängendes Ganzes als Baeyers Arbeiten, da sie eigentlich die ganze Theerchemie umfassen u. speciell das Gebiet der komplexen aromatischen Verbindungen u. Kohlenwasserstoffe bearbeiten."²⁴⁾

Solcher Eloquenz vermochte Graebe schließlich nichts mehr entgegenzusetzen: Man einigte sich darauf, einen - wie Decker es nannte - "concentrierten Graebe"²⁵⁾ herauszugeben, d.h. eine thematisch geordnete, einbändige Sammlung ausgewählter Abhandlungen Graebes, die einen Überblick über seine "wichtigsten und interessantesten" Arbeiten vermitteln sollte. Anlässlich seines siebzigsten

Geburtstages wurde Graebe auch in das Herausbergremium der bis heute renommierten Fachzeitschrift "Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie" aufgenommen²⁶⁾, ein Ehrenamt, das er bis zu seinem Tode wahrnehmen sollte.

Wir wollen die Aufzählung der Graebe zuteil gewordenen Ehrungen damit beenden: Auch wenn in den vorstehenden vier Punkten nicht jeder "honoris causa" verliehene Dokortitel namentlich erwähnt, nicht jeder Orden, nicht jede wissenschaftliche Akademie, die ihn zum korrespondierenden Mitglied wählte, eigens aufgeführt wurde, so dürfte doch deutlich geworden sein, daß Graebe für seine Zeitgenossen alles andere als ein x-beliebiger Emeritus war.

17.1. Graebe als Chemiehistoriker²⁷⁾

Graebe frönte im Alter keineswegs dem Müßiggang, sondern nutzte "seine Muße procul negotiis und sein umfassendes Wissen"²⁸⁾ zu ausgedehnten, sehr intensiven chemiegeschichtlichen Studien (Abb. 85), von denen die Zunft bis heute profitiert. Daß ein namhafter Chemie-Ordinarius sich zugleich auch als Chemiehistoriker einen Namen machte, war in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts Übrigens keine Seltenheit. Im Gegenteil, wenn man die Reihe der im letzten Jahrhundert entstandenen chemiegeschichtlichen Arbeiten betrachtet, so waren deren Verfasser im "Normalfall" hauptberuflich Universitätsprofessoren, die an der Hochschule das Fach Chemie vertraten und sozusagen "nebenberuflich" ihren historischen Interessen nachgingen: Das galt z.B. für Chemiker wie Hermann Kopp (1817-1892), Edmund Oskar von Lippmann (1857-1940), Edvard Hjelt (1855-1921), Marcelin Berthelot, Ernst von Meyer, Adolphe Wurtz, Albert Ladenburg, Carl Schorlemmer, um nur einige prominente Namen zu nennen. Das auffallende Bemühen der Chemiker, die Geschichtlichkeit ihrer Wissenschaft aufzuzeigen und damit ihren Eigenwert über Jahrhunderte hinweg zu dokumentieren, war natürlich nicht eine zufällig aufgekommene "Mode": Selbstverständlich war die Philosophie und Methodologie des Historismus nicht nur in die Human- und Kulturwissenschaften eingedrungen; der historische Ansatz prägte vielmehr auch das Denken so manchen Chemikers. Signifikanter erscheint jedoch, daß der Versuch, auf die Geschichte und damit auf das Gewachsensein der Chemie hinzuweisen, ein sehr deutlicher Ausdruck des Bemühens war, diese im universitären Fächerspektrum ja noch sehr junge Disziplin gegenüber den traditionell hochgeschätzten Geisteswissenschaften aufzuwerten. Ganz offensichtlich war den Vertretern der wissenschaftlichen und technischen Chemie daran gelegen, den Stellenwert und das Ansehen ihres Faches durch eine eigene Historiographie, durch prachtvolle



Abb. 85: Blick in Graebes Studierzimmer. An diesem Schreibtisch entstand in fast zehnjähriger Arbeit seine inzwischen auch als Nachdruck vorliegende "Geschichte der organischen Chemie". Im übrigen läßt schon die Einrichtung der Bibliothek erkennen, daß Graebe sich sehr für die Geschichte seiner Wissenschaft interessierte: Wenn man genau hinschaut, erkennt man an der Wand über dem Regal nämlich die Porträts von zwei Altmeistern der organischen Chemie, von August Wilhelm Hofmann (ganz rechts) und von August Kekulé (Mitte). Das dritte Bild ganz links ist auf der hier vorliegenden Photographie leider nicht vollständig abgebildet. Ein beachtlicher Teil von Graebes Bücherbeständen gelangte zusammen mit seinem schriftlichen Nachlaß nach seinem Tode ins Deutsche Museum in München, das es leider versäumte, ein Verzeichnis jener Bücher und Zeitschriften zusammenzustellen, die schließlich in die Bibliothek des Museums eingegliedert wurden. Nur durch Zufall stößt man ab und an auf Bände, deren ex libris-Vermerk andeutet, daß ihr vormaliger Besitzer Carl Graebe hieß. (Original: Sondersammlungen Deutsches Museum München, Bildnummer 1210/19)

Ausstellungen (z.B. Gewerbe-, Industrie- und Weltausstellungen), durch groß aufgemachte Feste (z.B. das "Benzolfest"), durch die Errichtung von Denkmälern bedeutender Chemiker, durch eigene Standespolitik (z.B. Gutachten zum Patentwesen und zur Frage der Chemikerausbildung) usw. zu erhöhen. Auf der gleichen Ebene lagen die Versuche, jedem Ausstellungsbericht, jeder Abhandlung eine Einleitung vorauszuschicken, in der die Darstellung der jeweiligen Substanz bzw. der Entwicklungsengang des jeweiligen chemischen Produktes in ein historisches Gewand gekleidet wurde. Unter diesem Blickwinkel sind auch die zahlreichen, in den einschlägigen Fachzeitschriften erschienenen Nekrologe zu sehen, die insofern mehr waren als schlichte Gedenkreden, als sie am Beispiel des Lebenswerkes eines bestimmten Chemikers oftmals die Geschichte einer konkreten wissenschaftlichen Fragestellung, eines komplexeren technischen Problems nachvollzogen. Die im 19. Jahrhundert mehrfach erfolgreich in Angriff genommene Aufgabe, die Briefwechsel berühmter Chemiker zu edieren bzw. Teil- oder gar Gesamtausgaben ihres Oeuvres herauszubringen, war ohne jeden Zweifel ein weiteres Glied in der Kette der Bestrebungen, der Chemie historische Bedeutung zu unterlegen und ihren Rang auf diese Weise aufzuwerten.

Wenn man nun Graebes Verdienste auf dem Gebiet der Chemiegeschichtsschreibung würdigen will, so muß man zuerst seine vier sehr ausführlichen, in den Jahren zwischen 1907 und 1913 publizierten historischen Aufsätze erwähnen, die zum Teil als unmittelbare Vorarbeiten zu seinem großen Alterswerk, der 1920 erschienenen, 403 Seiten starken "Geschichte der organischen Chemie" zu betrachten sind.

1) Die erste chemiehistorische Veröffentlichung Graebes entstand im Jahre 1907, als es ihm als dem damals amtierenden Präsidenten und einem der wenigen noch lebenden Gründungsmitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft oblag, die Gestaltung der Jubiläumsfeierlichkeiten aus Anlaß des 40-jährigen Bestehens der Gesellschaft mitzuorganisieren²⁹⁾. Um diesen Gedenktag angemessen zu begehen, hatten sich vier namhafte Hochschullehrer bereit erklärt, in der Art der 1890 von August Wilhelm Hofmann erstmals angeregten "zusammenfassenden Vorträge" einen dicht gedrängten Überblick über die "wichtigsten Fortschritte der chemischen Disziplinen in den letzten 40 Jahren" zu geben. Den Anfang machte der Physikochemiker Walther Nernst (1864-1941) mit einem Referat über "Die Entwicklung der allgemeinen und physikalischen Chemie", es folgte eine Darlegung des ebenfalls auf dem Gebiet der physikalischen Chemie arbeitenden Hans Landolt (1831-1910) über "Die Entwicklung der anorganischen Chemie", als dritter ergriff Carl Graebe das Wort und sprach über "Die Entwicklung der organischen Chemie"; zuletzt referierte der Farbstoffchemiker Otto N. Witt, der

seit 1891 als Professor für Chemische Technologie an der Technischen Hochschule Charlottenburg wirkte, über "Die Entwicklung der technischen Chemie". Beim Vergleich zwischen Graebes Festvortrag und seiner 13 Jahre später erschienenen, ausführlichen Chemiegeschichte fallen mancherlei Parallelen und Übereinstimmungen ins Auge, die sich weniger auf das jeweils behandelte Sujet beziehen – rein formal überschneidet sich der Berichtszeitraum in beiden Werken nur für ca. 15 Jahre –, sondern mehr Graebes historiographischen Ansatz anbelangen: Graebe periodisierte in seinem Vortrag die Geschichte der organischen Chemie nach dem gleichen ganz mechanischen Unterteilungsschema, das auch den Aufbau seines Buches bestimmte. Während seine Vorredner eine stoffgeschichtliche Gliederung wählten, unterteilte er den zu referierenden Zeitraum, d.h. die Zeit von 1867 (Gründung der Gesellschaft) bis 1907 (Feier des 40-jährigen Jubiläums) in vier Dekaden und handelte diese nach dem Motto: "Im ersten (zweiten, dritten, usw.) Jahrzehnt des Bestehens unserer Gesellschaft hatte die Geschichte der organischen Chemie folgende Ereignisse zu verzeichnen ..." sukzessive ab. Für jeden dieser 10-Jahres-Abschnitte nannte er typische Forschungsschwerpunkte, zählte die wichtigsten jeweils entdeckten, synthetisierten bzw. untersuchten Substanzen und Substanzklassen auf und streifte kurz einige neu aufgefundene Reaktionstypen und präparative Methoden; mit knappen Worten ging er auch auf die Frage ein, wie sich die umfassender gewordene Stoffkenntnis und die immer vielseitigeren präparativen Möglichkeiten in der Formulierung neuer theoretischer Konzepte niederschlugen. Dies streng formale Vorgehen führte einerseits zu einer etwas trockenen Aufzählung von Fakten³⁰⁾, erlaubte es Graebe aber, in der Kürze der ihm zur Verfügung stehenden Zeit eine Fülle von wichtigen Forschungsergebnissen wenigstens kurz zu streifen. Ursachen, Hintergründe, Entwicklungslinien konnten bei dieser Art, das ihm vorgegebene, zweifellos sehr umfassende Thema zu bewältigen, schon allein deshalb nicht aufgezeigt werden, weil sich geschichtliche Prozesse nicht einfach mit einer willkürlichen Dekadeneinteilung erfassen lassen. Bereits die sprachliche Diktion des Vortrages läßt erkennen, daß es Graebe ausschließlich um eine nüchterne und sachliche Aufzählung und Zusammenstellung von Fakten ging, kurz, dessen, "was war". Eine pathetische Verherrlichung der Leistungen der organischen Chemie lag sicherlich nicht in seiner Absicht³¹⁾: Da er sich an ein Auditorium von Fachleuten wandte, lag der Schwerpunkt seiner Ausführungen ausschließlich bei der wissenschaftlichen Chemie. Eine Beleuchtung kulturgeschichtlicher Aspekte, selbst die Nennung derjenigen Gebiete des Alltagslebens, in die die organische Chemie Einzug halten konnte (z.B. Pharmazie, Medizin, Hygiene, Farbstoffindustrie usw.), unterblieb ganz.

2) Graebes zweite chemiehistorische Veröffentlichung kam auf ausdrücklichen Wunsch der Deutschen Chemischen Gesellschaft zustande, der daran gelegen war, nach dem Tode ihres Ehrenmitgliedes, des französischen Chemikers, Chemiehistorikers und Politikers Marcelin Berthelot so bald wie möglich einen Nekrolog in den "Berichten" veröffentlichen zu können. Da sich niemand bereit fand, diese nicht leichte Aufgabe zu übernehmen, trat man schließlich an Graebe heran, der nach über 28-jähriger Tätigkeit in der französischsprachigen Schweiz zumindest gute Kontakte zu den Fachkollegen in Frankreich besaß und als Emeritus auch die Muße hatte, sich eingehend mit dem umfangreichen und vielseitigen Lebenswerk Berthelots zu befassen³²⁾. Graebe sagte seine Hilfe zu, wenn auch nicht gerade begeistert:

"Da Sie den Nekrolog auf Perkin übernommen haben, so können Sie aus dem reichen Schatz persönlicher Erfahrung schöpfen. Auch mir haben die berliner Herren einen Nekrolog und zwar den auf Berthelot übertragen. Ich hatte mich dagegen gestäubt, da ich Berthelot persönlich nicht beurtheilen kann und er mir auch nie sympathisch war. Der Vorstand der D. Chemischen Gesellschaft war in Verlegenheit, Gautier, André und schließlich Nölting hatten abgelehnt. Werner, mit dem ich unterhandelt hatte, verlangte einen Zeitraum von 6 Jahren. So blieb der Nekrolog an mir hängen. Vorläufig fange ich an etwas die Arbeiten zu studiren, dann will ich sehen, wie ich es mit der Thermochemie mache, ob ich mir eigen Mitarbeiter suche oder versuchen werde, selbst damit zurecht zu kommen."³³⁾

Da Berthelot sich nicht nur mit organischer Chemie, sondern gleichermaßen mit physikalischer und landwirtschaftlicher Chemie befaßt hatte, mußte Graebe zunächst ein sehr intensives Quellenstudium betreiben, ehe er seinen Nachruf überhaupt zu Papier bringen konnte. Aus mehreren Briefen wissen wir, daß er sich mit viel Fleiß und großer Akribie in die ihm zum Teil sehr fremde Materie einarbeitete, immer wieder Zeitgenossen um fachlichen Rat bat und viele Kontakte knüpfte, um auch den komplizierten Charakter Berthelots gerecht und treffend zeichnen zu können³⁴⁾. Graebe muß es gelungen sein, sich einen fundierten Überblick über das Werk dieses großen und vielseitigen Franzosen zu verschaffen, dessen Arbeiten er in vier übergeordnete Schaffensperioden unterteilte; seine Klassifizierung wirkte zumindest auf den englischen Chemiehistoriker Maurice P. Crosland so überzeugend, daß dieser in seinem 1970 im renommierten "Dictionary of Scientific Biography" veröffentlichten Berthelot-Artikel die seinerzeit von Graebe getroffene Einteilung übernahm und sich bei der Besprechung von Berthelots wissenschaftlichem Vermächtnis auch sonst deutlich an Graebes Vorarbeiten orientierte.

3) Der dritte hier vorzustellende chemiegeschichtliche Aufsatz aus Graebes Feder entstand anläßlich der "Ila", der Internationalen Luftschiffahrt-Ausstellung, die von Juli-Oktober 1909 in Frankfurt zu sehen war (Abb. 86). Die "Ila"

Gruss von der Internationalen Luftschiffahrt-
Ausstellung Frankfurt a. M.

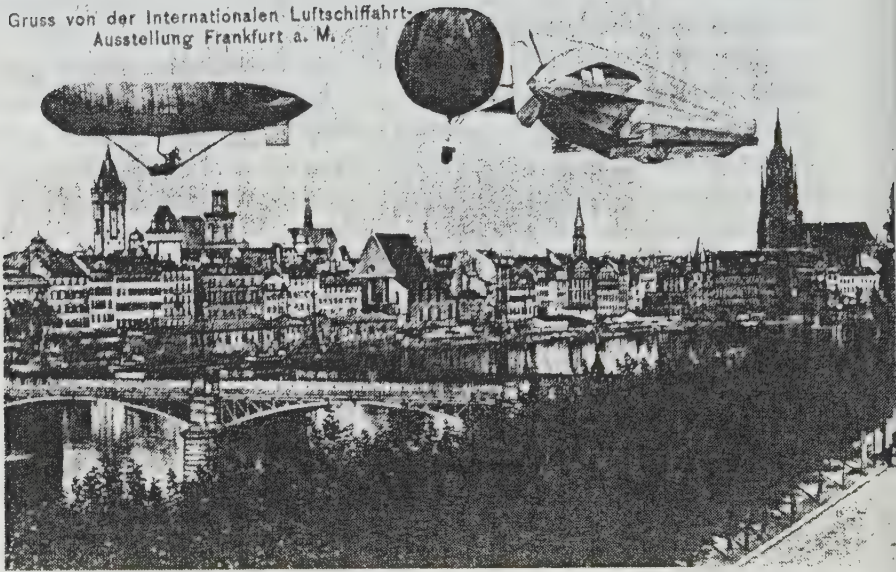


Abb. 86: Im Jahre 1909 fand in Frankfurt eine große internationale Luftschiffahrt-Ausstellung statt, in deren Verlauf auch allerlei technische Wettbewerbe veranstaltet wurden. Einer davon galt dem Problem, welche Methode am besten geeignet sei, um schnell und billig möglichst sauberes Wasserstoffgas herzustellen, das man in großer Menge zur Füllung der Ballons und Zeppeline benötigte. Graebe, der Mitglied des entsprechenden Preisrichterkomitees war, nutzte die Gelegenheit, um über die verschiedenen Techniken der Wasserstoff-Darstellung einen längeren historischen Aufsatz zu veröffentlichen.
(Original: Stadtarchiv Frankfurt)

zog seinerzeit Hunderttausende von Besuchern nach Frankfurt, unter anderem auch Heinrich Caro, der es sich nicht nehmen ließ, zur "Fliegerwoche", die als Krönung des Festprogramms veranstaltet wurde, eigens aus Mannheim anzureisen³⁵⁾. Es ist hier nicht der Ort, um auf die weittragende Bedeutung einzugehen, die die "Ila" für die Geschichte der Luftfahrt hatte. Bemerkenswert war, daß damals in Frankfurt nicht nur Ausstellungsobjekte wie z.B. Ballons, Zepeline und Luftschiffe zu sehen waren, sondern auch wissenschaftlich orientierte Sonderausstellungen geboten wurden, in denen z.B. die chemischen und elektrischen Prozesse, derer sich die Luftschiffahrt bediente, anschaulich erklärt wurden. Ferner gab es eine historische Abteilung, in der Hunderte von wertvollen Bilddokumenten, Handschriften und Denkmünzen aus der Geschichte der Luftfahrt gezeigt wurden. Jedenfalls erschien aus Anlaß der "Ila" eine Denkschrift, in der Graebe - er war Preisrichter und Vorsitzender der Jury, die den technischen Wettbewerb "Ballongas-Herstellung" zu begutachten hatte - einen historischen Bericht über alle damals bekannten Methoden der industriellen Wasserstoff-Gewinnung³⁶⁾ publizierte. Auch mit dieser sorgfältig durch Literaturangaben belegten Zusammenstellung gab Graebe sich die größte Mühe: Uns sind verschiedene Dokumente erhalten, die belegen, wie er seine Beziehungen zur chemischen Industrie und zu ehemaligen Schülern nutzte, um an möglichst umfassende Information über das von ihm zu bearbeitende Thema zu gelangen³⁷⁾.

4) Den Anstoß zu seiner vierten großen chemiehistorischen Veröffentlichung erhielt Graebe im Jahre 1911, als er von der "Turiner Akademie der Wissenschaften" eine Einladung nach Turin erhielt, um zusammen mit anderen Wissenschaftlern den Italiener Amedeo Avogadro zu ehren, der hundert Jahre zuvor, im Jahre 1811, seine berühmte "Avogadrosche Hypothese" veröffentlicht hatte³⁸⁾. In seiner Arbeit über den "Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie"³⁹⁾ versuchte Graebe nachzuzeichnen, wie es zur Formulierung dieser wichtigen Theorie kommen konnte und die Frage zu klären, warum sie erst in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts akzeptiert zu werden begann. Wissenschaftshistorisch ist diese Publikation Graebes besonders bemerkenswert, da er sich ganz offenbar bemühte, die verzögerte Rezeption der Avogadroschen Hypothese aus den damaligen historischen Gegebenheiten heraus zu erklären und die schließlich doch einsetzende Akzeptanz mit dem beginnenden Aufschwung der organischen Chemie zu korrelieren.

17.1.1. Graebes "Geschichte der organischen Chemie"

Den Entschluß, eine umfangreiche, ursprünglich sogar auf mehrere Bände angelegte "Geschichte der organischen Chemie" zu schreiben, muß Graebe etwa im Alter von 70 Jahren gefaßt haben⁴⁰⁾. Da er sein Werk "als Ergänzung zu den Lehrbüchern der organischen Chemie"⁴¹⁾ benutzt sehen wollte, begann er seine Ausführungen mit der Schilderung jener Entwicklungen, die seiner Meinung nach das Tor zur **modernen** organischen Chemie aufgestoßen hatten: Für Graebe war dieser Wendepunkt, an dem die Chemie in wissenschaftliche, d.h. theoretisch fundierte Bahnen einlenkte, durch die organisch-chemischen Arbeiten des Schweden Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) sowie die des Franzosen Antoine Laurent Lavoisier markiert. Leider führte er nicht näher aus, warum er die "Epochengrenze", die das praktisch-handwerkliche vom wissenschaftlichen Zeitalter der Chemiegeschichte trennte, ausgerechnet dort ansiedelte; ohne seine Periodisierung näher zu begründen, ohne zu definieren, was er eigentlich unter "organischer Chemie" verstand, ohne auf die Frage einzugehen, wann und warum dieser Begriff historisch zum ersten Mal gebraucht wurde, ließ Graebe seine "Geschichte der organischen Chemie" einfach im letzten Drittel des 18. Jahrhunderts einsetzen⁴²⁾. In dem etwas mehr als 400 Seiten umfassenden Band führte er seine Leser bis in die achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts und schloß mit einem Kapitel über die Geschichte der Stereochemie, einem Thema, dem Graebe – das wird ein Vergleich mit Edvart Hjelts im Jahre 1916 erschienener Chemiegeschichte beweisen – auffallend wenig Raum zugestand. Wie schon mehrfach erwähnt, legte er seinem Werk eine nach formalen Gesichtspunkten gewählte Dekadeneinteilung zugrunde, wobei er dieses Gliederungsprinzip wie folgt rechtefertigte:

"Um schildern zu können, wie im Lauf der Zeit die organische Chemie in experimenteller und theoretischer Beziehung sich entwickelt hat, ist diesem Buch eine Einteilung nach Zeitabschnitten zugrunde gelegt worden. Dieselben sollen die Probleme umfassen, die gleichzeitig bearbeitet wurden und ein Bild liefern, wie die Untersuchungen sich gegenseitig ergänzt und gefördert haben⁴³⁾, auch zeigen, wie in betreff der Theorien die Chemiker sich bekämpften."

Dank umfangreicher Aktenkonvolute, die sich im Graebe-Nachlaß fanden, können wir die Arbeitsweise und Methodologie des Chemiehistorikers Graebe recht gut rekonstruieren: Ganz offensichtlich ging Graebe – sich dabei streng an die Maximen der positivistisch geprägten Geschichtsschreibung haltend – die wichtigsten Fachzeitschriften und Originalpublikationen Jahrgang für Jahrgang durch, exzerpierte die ihm bedeutsam erscheinenden Abhandlungen und schrieb sich Passagen, die ihm als Zitat verwendbar schienen, wörtlich ab. Diese, auf

viele kleine Zettel verteilten Notizen sammelte er, bezeichnenderweise schon dekadenweise geordnet, in großen, entsprechend etikettierten Pappordnern⁴⁴⁾. Die Ablage dieser "Dekaden-Exzerpte", die Graebe zweifellos einen sehr fundierten Überblick über die zu einer bestimmten Zeit jeweils aktuellen Fragestellungen und die jeweils üblichen präparativen bzw. analytischen Methoden vermittelten, deckt sich dabei genau mit der Gliederung seiner Chemiegeschichte, die insgesamt acht solcher willkürlich definierter Zeitabschnitte behandelt. Leider verzichtete Graebe darauf, seinem Buch ein Sach- und Literaturregister anzufügen⁴⁵⁾ - es existiert lediglich ein Personenverzeichnis -, so daß nur eine gründliche Lektüre seines Werkes erkennen läßt, daß er außer den erwähnten Zeitschriftenaufsätzen noch die damals gängigen Lehr- und Handwörterbücher als Material heranzog, ferner die bereits publizierten Briefwechsel zwischen bedeutenden Chemikern, ältere chemiehistorische Darstellungen sowie etliche biographisch ausgerichtete Monographien⁴⁶⁾. Anders als Hjelt legte Graebe Wert darauf, seinen Ausführungen durch gelegentliche biographische Exkurse bzw. Fußnoten ein gewisses Zeitkolorit zu unterlegen und schrieb:

"Da nun bei der Wahl eines Arbeitsgebiets auch die Zeitumstände sowie die Laboratorien, in denen die Chemiker sich ausgebildet haben, häufig mitwirkten, so sind kurze biographische Notizen in dies Buch aufgenommen worden. Dieselben sollen es dem Leser erleichtern, zu beurteilen, welcher Altersklasse die Forscher angehören und in welcher Lebensstellung sie die eine oder andere Arbeit in Angriff genommen haben."⁴⁷⁾

Gelingen ist das Vorhaben, durch biographische Notizen den Einfluß gewisser "Zeitumstände" zu schildern, nur sehr bedingt. Auch in den biographischen Exkursen ging es Graebe nämlich weniger um die Hervorhebung kulturgeschichtlicher Bezüge, sondern vor allem darum, durch eine personalisierende Geschichtsschreibung den Aspekt des erreichten Fortschrittes zu betonen. Im Grunde verfolgte er weniger die Frage, **warum** bestimmte historische Gegebenheiten ein bestimmtes Problem aktuell werden ließen; wichtiger war ihm vielmehr, präzise (und das heißt: durch Quellenfunde belegbar) angeben zu können, **wann** welcher Forscher was zuerst ge- bzw. erfunden hatte. Als Historiker setzte er es sich damit nicht selten zum Ziel, bei Prioritätsstreitigkeiten als unparteiischer Richter aufzutreten⁴⁸⁾.

Als Graebe im Frühjahr 1919 endlich das Manuskript für den ersten Band seiner Chemiegeschichte fertiggestellt hatte, spürte er, daß seine Kräfte nicht mehr reichen würden, um mit ähnlicher Akribie die Materialien für die geplante Fortsetzung seines Werkes zusammenzutragen. Um nicht ein Fragment hinterlassen zu müssen, entschloß er sich angesichts seines Alters dazu, die Arbeit an dem vom Berliner Springer-Verlag ungeduldig erwarteten zweiten Band von vorn-

herein in jüngere Hände zu legen. In diesem Sinne wandte er sich im April 1919 an seinen berühmten und einflußreichen Freund Emil Fischer und bat diesen darum, ihm doch bei der Suche nach einem jüngeren, historisch interessierten und zugleich schriftstellerisch begabten Chemiker behilflich zu sein, der Lust und zugleich die Fähigkeiten hätte, sich dieser Aufgabe zu unterziehen:

"Lieber Herr College, Mein Manuskript Über Geschichte der organischen Chemie werde ich an Springer einschicken, der die Herausgabe übernehmen will. Da dieselbe nur den Zeitraum von Scheele bis zum Anfang der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts umfaßt, so würde Springer gerne einen zweiten Band, der bis zum heutigen Tage geht, folgen lassen. Ich selber habe nicht mehr die Arbeitskraft und auch nicht die Lust denselben zu übernehmen. Auch würde ich ihn sicherlich nicht mehr zu Ende führen können. Am besten wäre es wohl denselben einem jüngeren Fachgenossen, der eine derartige Aufgabe gerne ausführen würde, zu übertragen. Hier weiß ich Niemand. Ich dachte allenfalls an P. Friedländer in Darmstadt. Aber vielleicht kennen Sie einen jüngeren Chemiker, der meine Geschichte weiter führen könnte und mit dem ich oder Springer in Verhandlung treten könnte. Selbstverständlich handelt es sich um ein von demselben ganz selbständig zu lieferndes Buch, welches nur das meine ergänzen soll."⁴⁹

Emil Fischer empfahl daraufhin einen seiner ehemaligen Schüler, den aus einer namhaften Dürerer Fabrikantenfamilie stammenden Kurt Hoesch (1882-1932):

"Lieber Herr Kollege! Von der Firma Julius Springer erfuhr ich schon vor einigen Tagen zu meiner grossen Freude, dass Sie sich jetzt entschlossen haben, Ihre "Geschichte der organischen Chemie" zu veröffentlichen. Springer teilte mir auch Ihren Wunsch mit, dem Werk eine Folge durch einen jüngeren Autor geben zu lassen, welche die Zeit von 1880 bis etwa zum Kriege umfassen soll. Ob Friedländer eine solche Arbeit übernehmen kann, weiss ich nicht, da er jetzt sehr stark durch experimentelle Aufgaben beschäftigt ist. Es ist auch ziemlich schwer, dafür eine Persönlichkeit auszusuchen, bevor Ihr Werk im Druck vorliegt. Denn der Nachfolger müsste sich doch nach dem Charakter Ihres Buches richten. Trotzdem will ich nicht versäumen, Sie auf einen jungen Chemiker aufmerksam zu machen, der schriftstellerisch sehr gewandt ist, und der mir einmal mit Rücksicht auf seinen Gesundheitszustand die Absicht ausgedrückt hat, sich literarisch-historisch zu betätigen. Es ist Dr. Kurt Hoesch, mein früherer Schüler, später Professor der Chemie zu Konstantinopel, und im letzten Jahre wegen einer Lungenerkrankung in der Schweiz, meistens in Davos wohnhaft. So viel ich weiss, geht es ihm gesundheitlich jetzt wieder sehr gut. Er ist dichterisch veranlagt, hat ein recht hübsches Büchlein über eine Reise nach Ceylon publiziert und ist überhaupt ein vielseitig gebildeter Mann. Auch fehlt es ihm nicht an Verständnis für die experimentelle Chemie. Er hat bei mir eine hübsche Arbeit über Depside ausgeführt und später selbständig eine ganz wichtige Synthese von Ketonen aus Nitrilen und mehrwertigen Phenolen gefunden. Die Synthese ist besonders wichtig für die Derivate des Phloroglucins. Ich selbst habe sie benutzt für die Synthese des Phloretins. Wenn Hoesch sich entschliesse, Ihr Buch fortzusetzen, so wird er es sicherlich gut machen."⁵⁰

In der Tat traten Kurt Hoesch und Carl Graebe daraufhin in Kontakt miteinander. Ihr im zweiten Band dieser Arbeit transkribierter Briefwechsel zeigt, daß der junge, tuberkulosekranke Chemiker nicht nur tatkräftig half, als es ans Korrigieren der Druckfahnen ging, was laut Verlags-Vertrag (Abb. 87) abschließend Graebe und nicht einem vom Verlag gestellten Lektor oblag; Hoesch

2487



Verlagsbuchhandlung von Julius Springer in Berlin.

Berlin, d. 27. 10. 1901.
A. Rosenbahn, Königl. Preuss. Verlagsdirektor

Verlags-Vertrag.

Zwischen Herrn Geheimrat Professor Dr. C. Graebe

in Frankfurt a/Main

einerseits und der Verlagsbuchhandlung von Julius Springer andererseits ist nachstehender Verlags-Vertrag verabredet und geschlossen, dessen Rechte und Pflichten auch auf die Rechtsnachfolger beider Teile übergehen sollen.

§ 1.

Herr Geheimrat Graebe gibt auf Grund vorausgegangener schriftlicher Verhandlungen ein von ihm verfasstes, etwa 28 Bogen umfassendes Werk: "Geschichte der organischen Chemie" der Firma Julius Springer in Verlag.

§ 2.

Herr Julius Springer übernimmt die Herstellung des Werkes auf seine Kosten und sorgt für eine gute, zweckentsprechende Ausstattung.

§ 3.

Herr Geheimrat Graebe erledigt die Korrekturen und Revisionen der einzelnen Druckbogen. Er enthält sich dabei grösserer, mit besondere Unkosten verbundener Änderungen im fertigen Satz, soweit solche nicht durch Schuld des Setzers notwendig werden. Die Rücksendung der Korrekturabzüge muss tunlichst umgehend, spätestens aber innerhalb von 8 Tagen erfolgen.

§ 4.

Die erste Auflage wird in 1500 Exemplaren hergestellt; ausserdem werden für Freiemplare, Besprechungs- und Geschenkzwecke 100 Exemplare abgezogen, von denen Herr Geheimrat Graebe 25 Exemplare kostenfrei erhält. Weitere Exemplare kann Herr Geheimrat Graebe für seine persönlichen Zwecke zum buchhändlerischen Nettopreise von Herrn Julius Springer beziehen.

§ 5.

Sofort nach Fertigstellung des Werkes erhält Herr Geheimrat Graebe als Honorar den Betrag von M. 150.- für den Druckbogen von 16 Seiten.

§ 6.

Herr Geheimrat Graebe verpflichtet sich, ohne Genehmigung des Herrn Julius Springer aus seinem Werke weder einen grösseren Auszug zu machen, noch ein ähnliches Werk, das obigem Konkurrenz machen könnte, in einem anderen Verlag erscheinen zu lassen.

§ 7.

Uebersetzungen in fremde Sprachen bedürfen der Zustimmung beider Teile. Die Einnahmen aus dem Verkaufe des Uebersetzungsrechts werden gleichmässig zwischen beiden geteilt.

§ 8.

Nach Verkauf notwendig werdende neue Auflagen erscheinen im gleichen Verlage unter den gleichen Bedingungen. Herr Geheimrat Graebe ist verpflichtet, nachdem ihm Herr Julius Springer von der Notwendigkeit einer neuen Auflage Mitteilung gemacht hat, das Manuskript und die Vorlagen für etwaige neue Abbildungen für eine solche spätestens innerhalb eines halben Jahres an Herrn Julius Springer abzuliefern.

- - - - -

Hiermit

Hiermit einverstanden haben beide Teile diesen doppelt ausgefertigten Vertrag gegenseitig unterschrieben und ausgetauscht.

Frankfurt a/M., den 17. Juli
1914

C. Graebe

Berlin, den 21. 8. 1914

Julius Springer

Abb. 87: Vertrag zwischen dem Verlag Julius Springer in Berlin und Carl Graebe. Wie aus §5 des Schriftstückes hervorgeht, erhielt Graebe für seine "Geschichte der organischen Chemie" ein fixes Honorar. Diese Abmachung sollte sich in der Inflationszeit der zwanziger Jahre als verhängnisvoll erweisen, denn die Einnahmen, die Graebe aus seinem Buch bezog, waren infolge der fortschreitenden Geldentwertung in Kürze überhaupt nichts mehr wert.
(Original: Archiv des Springer-Verlages, Heidelberg)

Graebe, Carl, *Geschichte der organischen Chemie*, 1. Aufl., Berlin, Julius Springer, 1920, X, 406 S., Preis geb. M. 28.—, geb. M. 41.00.

Nachdem im Jahre 1916 die große *Geschichte der organischen Chemie* des feinsinnigen Chemikers und Staatsmannes Edo. Hjelte erschienen ist, können wir heute wiederum den ersten Teil einer bedeutsamen *Geschichte des gleichen Wissenschaftszweiges* begrüßen. Carl Graebe, der berühmte Altmeyer unserer Wissenschaft, der die organische Chemie durch die grundlegenden Arbeiten über die Chinone bereicherte, der zusammen mit O. Liebermann die erste Synthese des Alizarins fand und dem wir noch viele andere wichtige Arbeiten verdanken, hat die Mußezeit nach seinem Rücktritt vom Lehramt dazu benutzt, die *Geschichte des Spezialgebietes* zu schreiben, an den er befruchtend mitgewirkt und die er durch einige Jahrzehnte hindurch schaffend miterlebt hat. Graebes Buch beginnt mit der Zeit, in der die Arbeiten von Scheele und Lavoisier die erste systematische Behandlung organischer Körper inaugurierten, und schließt mit dem Zeitpunkt, in dem die Lehre von der Lagerung der Atome im Raume allgemein zur Anerkennung gelangt. Die Weiterentwicklung von da an soll von Prof. Dr. Hoesch selbständig behandelt werden und in etwa zwei Jahren erscheinen.

Im Bestreben, die geschichtliche Darstellung möglichst getreu zu geben, hat Graebe es versucht, die geschichtliche Darstellung der einzelnen Fragen nicht nur dem Resultat nach zu geben, sondern ihrer Entwicklung auch dadurch Rechnung zu tragen, daß er Form und Nomenklatur der Zeit wahrte. Auch dies nicht ganz leichte Unternehmen ist ihm vortrefflich gelungen. Mit klassischer Klarheit und so leicht verständlich, daß es selbst dem noch Studierenden nicht schwer fallen kann zu folgen, ziehen die Forschungen der organischen Chemie an uns vorüber, und je mehr man sich in das Buch vertieft, desto größer wird die Lust, die Entwicklung weiter zu verfolgen. Dabei erfahren die bisherigen historischen Ansichten manche wertvolle Ergänzung und Klärung, die nur ein Fachmann geben konnte, der die riesige Originalliteratur durchgearbeitet hat und aus eigenem Erleben manches zuzufügen weiß, was bisher nur einem engeren Kreise bekannt war. Wir weisen in dieser Hinsicht einesteils auf die grundlegenden Arbeiten über die Substitution (Kap. 18) und andererseits auf die Geschichte der künstlichen Herstellung des Alizarins (Kap. 25).

Die acht großen Abschnitte, in die das Buch eingeteilt ist, enthalten insgesamt 64 Kapitel. Die drei ersten Abschnitte 1 führen uns Scheeles organische Arbeiten, Lavoisiers Einfluß auf die organische Chemie und die Untersuchungen vegetabilischer und animalischer Stoffe nach Scheeles Tod bis 1810 vor Augen, also die mehr qualitativen Forschungen. Der zweite Abschnitt beginnt mit der organischen Elementaranalyse und zeigt den immensen Fortschritt, der durch die u. a. quantitative Hilfsmittel bewirkt wurde. Ein besonderes Kapitel (11) ist mit Recht Faradays Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie gewidmet. Der dritte Abschnitt wird durch die Lehre von der Isomerie eingeleitet und bringt dann die ersten Synthesen organischer Verbindungen und nun in überaus anschaulicher Darstellung die grundlegenden Theorien. Er schließt mit Kapiteln über das Atomgewicht des Kohlenstoffs und über Metamorphosen organischer Körper. Nun folgen im vierten Abschnitt die Forschungen, die besonders aus der Wirksamkeit von Gerhardt, Würtz, A. W. Hofmann und Kolbe hervorgingen in der Zeit von der Mitte der vierziger bis zum Ende der fünfziger Jahre, eine Periode reich an Entdeckungen, aber auch an heftigen Kämpfen. Sie führten erst zur neuen Typentheorie und dann zu den Anfängen der Strukturtheorie und stellen allmählich Männer wie Williamson, Berthelot

und Kekulé an die beherrschenden Plätze. Zugleich verhalten hervorragende Untersuchungen über die Verhältnisse der vitalistischen Theorie zur allgemeinen Anerkennung. Dann wurden die Diazoverbindungen entdeckt und die ersten Anilinfarben aufgefunden. Sehr passend schließt Graebe den fünften Abschnitt mit einer kurzen, aber sehr inhaltsreichen Geschichte der Molekulartheorie, wie sie von etwa 1860 an eine der wichtigsten Grundlagen unserer theoretischen Ansichten wurde. Von nun an entwickelte sich allmählich die Strukturtheorie durch die Anwendung graphischer Formeln und Atommodelle zu großer Anschaulichkeit und der Abschnitt 6 schildert uns diese Entwicklung. Wir erfahren, wie man zur Gleichwertigkeit der Kohlenstoffvalenzen kam, die Valenzlehre weiter ausbaute und nicht nur für die sogenannten gesättigten, sondern auch für die ungesättigten Körper überaus brauchbare Konstitutionsformeln aufstellen konnte. Kapitel über die Bildung und Zersetzung von Estern, aber physiologisch wichtige stickstoffhaltige aliphatische Verbindungen und die Entdeckung der Chlorüberträger schließen diesen Abschnitt ab. Der folgende sechste Abschnitt ist den Benzolderivaten gewidmet und wir erhalten eine höchst anschauliche Geschichte der Entwicklung dieser Materie, die auch manchen neuen Gesichtspunkt in ihrer Beurteilung bringt. Besonderen Reiz hat das Kapitel 55 „die Chinone und die Konstitution von Naphthalin und Anthracen“, in dem Graebe viel Eigenes gibt. Der achte Abschnitt bringt die Geschichte wichtiger Forschungsgebiete, die meist in den siebziger Jahren ihren Ursprung nahmen. Wichtige Darstellungsmethoden und Synthesen erschlossen neue Körperklassen und die Kontaktsubstanzen wurden schon erheblich vielseitiger als früher verwendet. Die Strukturchemie erwies sich dabei als ein vortreffliches Mittel, die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen einfach und plausibel zu erklären, besonders als man die Hoffes Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom in sie aufgenommen war. Auch gab in jener Zeit das Studium der Umwandlungen organischer Verbindungen im tierischen Organismus wichtige Resultate, die, wie viele andere der organischen Chemie, auch der chemischen Industrie zugute kamen. Mit einer Besprechung der Bayerischen Spannungstheorie und stereochemischen Resultaten schließt das Buch ab.

Wir haben in Graebes *Geschichte der organischen Chemie* ein Werk erhalten, das auf tiefdringenden Studien, auf eigenen Erlebnissen und auf echter Sachlichkeit aufgebaut ist. Nirgends merkt man etwas von einseitiger Stellungnahme, und so wahrheitsgemäß Graebe sein Thema vorträgt, überall hat er das Falsche und Wahre genau abgemessen und sich immer bemüht, gerecht zu sein. Er hat, wie auch Edo. Hjelte, als wirklicher Historiker eben über den Ereignissen gestanden und nie dem Gefühle und persönlichen Empfinden die Herrschaft über den Verstand oder über die Gerechtigkeit gegeben, ganz im Gegensatz zu M. Delacroix, dessen jüngst erschienene *Histoire de la Chimie* denn auch von Edm. O. von Lippmann treffend eingeschätzt wurde. Graebes Buch sei allen Chemikern wärmstens empfohlen, besonders aber der studierenden Jugend. Man kann eine Wissenschaft nur dann ganz verstehen, wenn man ihre Geschichte kennt. Wie atmete der Strebende seinerzeit auf, als ihm die grundlegenden Abhandlungen mit den nötigen Kommentaren in *Oesterleis Klassikern* erschlossen wurden. Durch Graebes *Geschichte der organischen Chemie* hat es die heutige Generation noch viel leichter, sie findet das Wesentliche anregend, klar und sachlich, gleich in die großen Zusammenhänge eingereiht, vor. Möchte das wertvolle, würdig ausgestattete Buch recht viel und fleißig gelesen werden!

F. Henrich, Erlangen.

Abb. 88: In so gut wie allen Buchrezensionen, die der Springer-Verlag nach dem Erscheinen von Graebes „Geschichte der organischen Chemie“ zusammengetragen hat, wurde Graebes Alterswerk sehr wohlwollend besprochen. Das trifft auch für die hier abgebildete Rezension zu, die aus der Feder des Erlanger Analytik-Professors Ferdinand Henrich (1871-1945) stammt und somit von einem Mann verfaßt wurde, der sich in der Fachwelt selbst als Chemie-Historiker einen Namen gemacht hatte.

Aus: Die Naturwissenschaften 8 (1920, S. 794-795).

war auch insofern an der Schlußredaktion des Graebeschen Werkes beteiligt, als sich Graebe und er im Hinblick auf eine sinnvolle Gliederung der noch zu verfassenden Fortsetzung dazu entschlossen, bestimmte, eigentlich schon fertig gestellte Kapitel (z.B. eines über die 1885 formulierte Baeyersche Spannungstheorie) aus Graebes Manuskript zu streichen und dem zweiten Band vorzubehalten⁵¹⁾. Obwohl Hoeschs Zusage, die Graebesche Chemiegeschichte fortzuführen, durchaus den Charakter des Verbindlichen trug – im August 1919 war sogar schon ein entsprechender Vertrag zwischen ihm und dem Springer-Verlag abgeschlossen worden⁵²⁾ –, ist der von ihm zu verfassende Band niemals erschienen. Für das Scheitern dieses Buchprojektes sind zwei Gründe verantwortlich zu machen: Der erste ist im Tode Emil Fischers zu sehen, der auf dem Sterbebett den Wunsch geäußert hatte, daß sein Schüler Hoesch ihm, dem Lehrer, in Form einer ausführlichen Biographie ein Denkmal setzen möge. Verständlicherweise arbeitete Hoesch daraufhin zunächst einmal ausschließlich an seiner materialreichen und auch heute noch sehr lesenswerten Emil-Fischer-Biographie, die 1921, nur zwei Jahre nach Fischers Tod, erschien. Danach allerdings war es dem selber Kränkelnden – Hoesch erlag schon im Alter von fünfzig Jahren seinem Lungenleiden – aus Gesundheitsgründen nicht mehr möglich, an der Fortsetzung der Graebeschen Chemiegeschichte zu arbeiten. Somit mußte sich der Springer-Verlag, dem sehr am Erscheinen eines zweiten Bandes gelegen war, nach einem neuen Autor umsehen. Als solcher konnte im Jahre 1931 der Chemiker und Chemiehistoriker Paul Walden (1863–1958) gewonnen werden, der zehn Jahre später seine große und ausdrücklich als Fortsetzung zu Graebes Werk ausgewiesene "Geschichte der organischen Chemie seit 1880" vorlegte⁵³⁾.

Graebes Chemiegeschichte wurde, als sie 1920 auf dem Buchmarkt erschien, von den Rezensenten allgemein sehr positiv aufgenommen (Abb. 88)⁵⁴⁾; besonders gelobt wurde immer wieder seine Überparteilichkeit und seine Objektivität in der Beurteilung nicht-deutscher Wissenschaftler. So hieß es in einer Besprechung, die im Literaturblatt der Frankfurter Zeitung abgedruckt wurde:

"Aus der parteilosen Art der Darstellung kann man bestätigt finden, daß alles nationale und gehässig wirkende Element aus den Wissenschaften verbannt sein soll. Hier wirkt Graebes Buch wohltuend im Gegensatz zu einer kürzlich erschienenen ausländischen Geschichte der Chemie. Er zeigt, wie man sein Vaterland lieben und doch den großen Männern aller Nationen Gerechtigkeit und Achtung widerfahren lassen kann!"⁵⁵⁾

Natürlich müssen solche Bemerkungen vor dem Hintergrund der zeitpolitischen Ereignisse gesehen werden: Nach dem verlorenen Ersten Weltkrieg und den als demütigend empfundenen Bestimmungen des Versailler Friedensvertrages waren die meisten deutschen Rezensenten stolz darauf, daß Graebe es verstanden habe,

auch die Verdienste französischer Chemiker zu betonen und damit seine Unvoreingenommenheit zu demonstrieren. Mit äußerster Befriedigung wies man darauf hin, daß der französische Chemiehistoriker Maurice Delacre (1862-1938), der 1920 ebenfalls eine "Histoire de la chimie" publiziert hatte, sich - anders als Graebe - nationalistischer Töne nicht habe enthalten können und sich so als wahrhaft großer Wissenschaftler selber disqualifiziert habe. Auch auf diese Weise ließ sich also ein wirksamer Seitenhieb auf das ungeliebte Frankreich plazieren! Wie sehr die zeitgenössischen Kritiker Graebes Chemiegeschichte auf die Frage hin abklopften, ob er als deutscher Chemiehistoriker nun die Verdienste seiner eigenen, der deutschen Nation Überbewertet habe oder nicht, geht auch aus dem folgenden Zitat hervor, das einer amerikanischen, im Übrigen aber sehr wohlwollend formulierten Buchbesprechung entnommen wurde. Den einzigen Kritikpunkt sah der hier vorzustellende Rezensent darin, daß Graebe es vergessen habe, neben den Verdiensten schwedischer, französischer, englischer und deutscher Chemiker auch die der Amerikaner zu schildern. Das war sicherlich ein berechtigter Einwand, denn Graebe hatte sein Augenmerk in der Tat nur auf den europäischen Kulturkreis gerichtet:

"In so excellent a book, which is supposed to cover the world-advances in organic chemistry, it would seem proper to inquire if there were no noteworthy contributions in America until after 1890. No mention is made of Remsen and his collaborators, of the work on the sulphonic acids and the discovery of saccharine, the founding of the American Chemical Journal or of the rather extensive work on American petroleums."⁵⁶⁾

Graebes Chemiegeschichte hat, auch wenn sie auf uns Heutige eher den Eindruck einer nüchternen Faktensammlung macht, der ein innerer Zusammenhang weitgehend fehlt, einen festen Platz in der Chemiehistoriographie. Als eines von nur vier Werken, die bisher explizit der Geschichte der **organischen** Chemie gewidmet wurden⁵⁷⁾, ist sie gerade wegen der Gründlichkeit, mit der Graebe seine Quellenstudien trieb, bis heute von großem Wert. Leider hat es der Springer-Verlag, der 1972 dankenswerterweise eine Reprint-Ausgabe des Graebeschen Werkes auf den Markt brachte, jedoch versäumt, wenigstens dem Nachdruck ein ausführliches Sachregister beizugeben und dadurch einem breiteren Leserkreis zu erschließen.

17.2. Der Erste Weltkrieg im Spiegel der Briefe von und an Graebe

Die nationalistischen Töne, die in beiden eben zitierten Rezensionen anklangen, bieten uns einen willkommenen Anlaß, einen Blick auf die zeitgeschichtlichen Ereignisse der Jahre 1914-1927 zu werfen. Ein solches Streiflicht bietet sich an, denn aus vielen der an Graebe gerichteten Briefe ist herauszuhören, wie sehr die politischen Verhältnisse - ob nun die Wirren des Ersten Weltkrieges oder die Inflationsjahre - die Gemüter auch derer bewegten, die die Tagespolitik nicht direkt mitbestimmten. Nolens volens wurde jedermann von den Geschehnissen in Mitleidenschaft gezogen, wie noch zu schildern sein wird, auch Graebe.

Die lang aufgestauten, durch tiefe soziale, wirtschaftliche und politische Spannungen verursachten Konflikte innerhalb des europäischen Staatensystems entluden sich im August 1914 mit dem Ausbruch des Ersten Weltkrieges. Graebe erlebte jene Sommertage, in denen sich das deutsche Volk im Taumel der Kriegsbegeisterung einig war wie nie, in Sils-Maria (Schweiz), wo er mit seiner Frau Urlaub machte:

"Als der Krieg ausbrach, waren wir im Engadin. Wir reisten erst ab, nachdem der große Andrang aufgehört hatte und so kamen wir, wenn auch recht langsam, ohne Beschwerde hier an. Jetzt leben wir in dieser ersten Zeit in unserem Heim. Helfen kann ich bei meinem Alter nur indirekt."⁵⁸⁾

Mit welcher tief patriotischen Gefühlen weite Teile des deutschen Volkes - im innersten davon Überzeugt, nichts als einen gerechten Verteidigungskrieg zu führen - die Mobilmachung erlebten, spiegeln die an Graebe adressierten Briefe mannigfach wider. Auch Graebe stand, zumindest anfangs, nicht abseits und registrierte die ersten Erfolgsmeldungen des deutschen Heeres mit großer Freude:

"Auf der Fahrt schon erfreuten uns die Nachrichten der glücklichen und herrlichen Erfolge der deutschen Waffen. Hoffentlich bleibt auch der weitere Verlauf denselben treu."⁵⁹⁾

In den wenig rühmlichen Hurrapatritismus, in den etliche deutsche Gelehrte fielen - es sei hier nur an den bekannten, von 56 Professoren unterzeichneten Aufruf "An die Kulturwelt" vom 4.10.1914 erinnert⁶⁰⁾ -, stimmte Graebe allerdings nie ein. Die immer noch bestehenden Kontakte zu französischen und schweizerischen Kollegen haben vermutlich dazu beigetragen, daß er sich trotz seiner patriotischen Gesinnung am "Krieg der Geister" nicht beteiligte⁶¹⁾. Briefe wie der nachfolgend zitierte des Genfer Chemikers Frédéric Reverdin

(1849-1931) dürften auch in Graebe einige Skepsis gegenüber der damals gern kolportierten Darstellung wachgerufen haben, nach der dem friedliebenden Deutschland unverschuldet ein "Daseinskampf aufgezwungen" worden sei:

"Pour ce qui concerne la notice en question et d'une manière générale les brochures diverses ou les appels que nous recevons d'Allemagne, je vous dirai que par le fait de notre neutralité, nos frontières étant ouvertes à toutes les communications, nous avons le privilège d'être beaucoup mieux renseignés que les habitants des pays belligérants. Nous sommes loin de croire toutes les nouvelles fantaisistes qui paraissent dans les journaux étrangers, mais nous soumettons ces nouvelles à une critique aussi impartiale que possible et nous essayons de nous faire une opinion. Je ne vous cacherai pas par ex. que nous avons été fort étonnés et même peinés de voir des savants que nous respectons et qui ont cependant l'habitude de la critique scientifique, signer l'appel des intellectuels allemands aux nations civilisées; "es ist nicht wahr dass u.s.w." dans lequel il y a beaucoup plus d'affirmations que de preuves. Notez bien que nous ne doutons aucunement de la bonne foi de ces savants et de tous ceux qui cherchent à atténuer l'effet moral qui a été produit sur les neutres par les faits qui se sont accomplis au début et pendant la guerre, mais nous avons la conviction qu'ils ont été trompés dans bien des cas par des récits ou des affirmations tendancieuses. Dans la notice du Dr von Bode je veux en parti- culier relever une affirmation que nous savons ici, d'une manière absolument certaine, être erronée, c'est celle qui concerne la cathédrale de Reims. Mon frère a un ami parmi les notabilités de Reims qui a assisté dès le début au bombardement; c'est un homme d'honneur dans la parole duquel on peut avoir confiance. Mon frère qui désirait s'éclaircir lui a écrit et cet ami lui a affirmé d'une manière absolument incontestable, qu'il n'y avait aucune batterie aux abords de la cathédrale et aucun poste d'observation dans la cathédrale, laquelle servait d'ambulance à des blessés allemands lors du bombardement. Naturellement en Suisse, nous tenons compte de ce l'on raconte d'un côté ou de l'autre et nous tâchons surtout d'avoir des renseignements, lorsqu'un fait nous intéresse spécialement, de témoins oculaires. Enfin nous avons eu en mains tous les documents diplomatiques publiés, les livres de toute couleur, en sorte que nous n'admettons les affirmations d'un côté ou de l'autre que sous bénéfice d'inventaire et que nous tâchons de nous faire une opinion raisonnée, ce qui n'est pas facile, hélas! Nous trouvons aussi nous chimistes qu'un journal scientifique comme les "Berichte" devrait bien se dispenser de nous envoyer des "Kriegsberichte", cela nous paraît ne pas rentrer dans son rôle et ne nous apprend directe rien de nouveau. Je connais assez votre caractère pour être assuré que vous prendrez ce que je vous en dis ouvertement dans le même esprit que celui qui me dicte cette réponse à l'envoi de la notice dont je vous remercie"62)

Deutschland, in den Augen der Welt der Angreifer in diesem Kriege, kämpfte an der Seite Österreich-Ungarns, der Türkei und Bulgariens in der denkbar ungünstigsten Machtkonstellation: gegen Rußland, Frankreich, England, seit 1917 auch gegen die USA. Im April 1915 trat auch das bis dahin neutrale Italien auf die Seite der Ententemächte und erklärte im Mai desselben Jahres Österreich-Ungarn den Krieg. In Graebes Nachlaß befinden sich etliche zeitgeschichtlich interessante Dokumente, die eindrucksvoll die Empfindungen weiter Bevölkerungsteile wiedergeben: Folgender Bericht Ullmanns vermittelt z.B. einen Ein-

druck von der anti-österreichischen und zugleich auch anti-deutschen Stimmung, die kurz vor dem Kriegseintritt Italiens in jenem Lande herrschte:

"Meine Frau, die längere Zeit bei ihren Schwestern in Italien war, schrieb mir, daß man sich von dem Haß, der gegen Deutschland dort herrscht, keine Vorstellung macht. Das Heer ist sicher völlig mobilisiert, in der Fabrik meines Schwagers in Thienne z.B. sind 200 Soldaten einquartiert und allgemein ist die Ansicht verbreitet daß es im Frühjahr losgehen wird, natürlich in erster Linie gegen Österreich. Der italienische König soll allerdings ein entschiedener Gegner des Krieges sein. Der schweiz. Oberst Müller, der als Kriegsberichterstatter für den Bund bei uns ist und den [ich] auf seinem Fahrten sehr oft begleite, hat aus bundesrätlichen Kreisen erfahren, daß der König erklärt haben soll, lieber abzudanken als einen Krieg gegen Deutschland mitzumachen."⁶³⁾

Um nicht als "vaterlandsloser Geselle" beschimpft zu werden, versuchte fast jeder, im Rahmen seiner Möglichkeiten zu helfen und seine patriotische Gesinnung zu demonstrieren: So hatte Ullmann sich, wie viele andere auch, als Kriegsfreiwilliger an die Front gemeldet. Der herzkrankte Chemie-Professor Johannes Thiele (1865-1927), der durch seine Theorie der Partialvalenzen in die Chemiegeschichte einging, war beispielsweise als Zensor (!) auf dem Straßburger Telegraphenamt tätig: *

"Thiele ist sehr stark geworden und bedauerte sehr wegen eines Herzfehlers nicht ins Feld ziehen zu können. Im Labor arbeiten 14 Leute, in der Vorlesung sind 30. Von 6 Uhr abends bis 12 resp. 1 Uhr morgens ist er dann als Zensor auf dem Telegrafenamte tätig. Eine sehr anstrengende Arbeit."⁶⁴⁾

Graebe selbst bedauerte immer wieder, als Emeritus so wenig "fürs Allgemeinwohl" tun zu können und schrieb an seinen, auch in den Kriegsjahren immer noch im Aufsichtsrat der BASF tätigen, etwa gleichaltrigen Freund Carl Glaser:

"Für unser Vaterland ist es wichtig, daß Sie frisch und arbeitsfähig bleiben. Sie können ja mithelfen, daß wir widerstandsfähig bleiben. Leider kann ich so wenig fürs Allgemeinwohl tun."⁶⁵⁾

Sein Versuch, dem Vaterland zu dienen, bestand in einer patriotischen Tat, die sich in der Inflationszeit der zwanziger Jahre als verhängnisvoll erweisen sollte. Wie wir aus einem vom 18.12.1920 datierenden, an den Industriellen Carl Duisberg gerichteten Schreiben des Chemikers Adolf Spiegel wissen, hatte Graebe kurz nach Ausbruch des Krieges sein gesamtes Vermögen, soweit es aus amerikanischen und schweizerischen Papieren bestand, nämlich in deutscher Währung angelegt, um Kriegsanleihen zeichnen zu können:

"Verehrter Herr Geheimrat [Duisberg] ! ... Der Grund, aus dem ich heute schreibe, war damals noch nicht gegeben. Er ist erst am Mittwoch erwachsen, als ich nach sehr langer Zeit wieder einmal den Stammtisch der Berufsfreunde in Frankfurt aufsuchte, aber nur einen Herrn und dazu einen Nichtchemiker antraf. Von ihm erfuhr ich, dass sich Herr Geheimrat Graebe als Folge allzu aus-

giebig betätigter vaterländischer Gesinnung, in misslichen Umständen befindet und krank ist. Er soll nach vollzogenem Verkauf seiner Annalen die Ablieferung der Bände nicht über's Herz gebracht haben und darum in einen Prozess verwickelt sein. Nicht lange nach Ausbruch des Krieges hat er die amerikanischen Papiere, worin sein väterliches Vermögen angelegt war, verkauft, um recht viel Reichsanleihe zeichnen zu können. Schweizer Kapitalien hat er zur Unzeit zurückgezogen u.s.w. Von seiner grossen Tat^[1] der Alizarinsynthese her hat er bekanntlich nur ein Minimum von wirtschaftlich nützlicher Anerkennung bezogen. Ich bin daher überzeugt, dass die Firmen^[2] die in überreichem Masse aus seinen Arbeiten Nutzen gezogen haben, es übel vermerken würden, wenn ich die zu meiner Kenntnis gelangte Lage des hochverdienten Herrn nicht zu ihrer Kenntnis brächte. Ihr verstorbener Mitarbeiter von Boettinger hat s.Zt. in dankenswerter Weise dafür gesorgt, dass Herrn Graebe die allzulange vorenthaltene Geheimratswürde zuteil wurde, und Sie werden gewiss die Gelegenheit gerne wahrnehmen, um als der wieder einmal in erster Linie Berufene die Führung zu übernehmen und eine gemeinsame Aktion der Firmen für den Bedrängten herbeizuführen, der aber nicht erfahren darf, von wem es ausgegangen."⁽⁶⁶⁾

Wir werden auf die "Hilfsaktion", die die deutsche chemische Industrie daraufhin startete, um dem in wirtschaftliche Not geratenen Graebe unter die Arme zu greifen, weiter unten noch zu sprechen kommen; zuvor soll aber anhand von Briefzitataten nachgezeichnet werden, wie der erste allgemeine Enthusiasmus, der die Bevölkerung im August 1914 ergriffen hatte, nach und nach einer zunehmenden Niedergeschlagenheit wich. Allzu viele mußten, je länger sich der Krieg hinzog, den Verlust eines oder mehrerer Familienmitglieder beklagen:

"Wir freuen uns über die Erfolge, aber ein ernster und in Anbetracht der schweren Verluste an Menschen auch ein trauriger Unterton ist doch damit verbunden. Ich beneide Sie, daß Sie noch haben mitwirken können, um die Feinde von deutschem Boden fern zu halten; es wird dies als ein Blatt des Ruhms für die Leiter der chemischen Industrie dauernd anerkannt und geehrt bleiben."⁽⁶⁷⁾

schrrieb Graebe, der selber nie im Felde gestanden hatte, an seinen Freund Glaser. Auch Ullmann zog es 1916 vor, seine Kräfte nicht länger an der deutsch-französischen Front einzusetzen, sondern der deutschen Nation sinnvoller, d.h. seiner Ausbildung als Chemiker besser entsprechend, zu dienen. Er ließ sich nach Berlin versetzen und arbeitete dort im Auftrag der "Kriegschemikalien-Gesellschaft" im Preußischen Kriegsministerium an der Entwicklung von Ersatzstoffen und Surrogaten, die angesichts der bedrohlichen Materialknappheit und der verschlechterten Rohstofflage allenthalben benötigt wurden⁽⁶⁸⁾: Keiner der kriegsführenden Staaten war im Jahre 1914 nämlich auf länger andauernde Kampfhandlungen eingestellt. Das galt insbesondere für Deutschland, dessen militärische Pläne auf ein schnelles Niederwerfen des Gegners ausgerichtet waren. Kohle, Eisenerze, Blei und Zink standen dem Deutschen Reich dank heimischer Bodenschätze zwar zur Verfügung; vollständig auf Importe aus dem Ausland war man hingegen bei einer Reihe hochwertiger Metalle, wie z.B. Wolfram, Chrom, Antimon, Nickel, Aluminium, Zinn und Mangan angewiesen. Auch die chemische

Industrie war zu einem erheblichen Teil vom Ausland abhängig, insbesondere was die Beschaffung von Salpeter, Schwefel, Kautschuk und Erdöl anbelangte. Um dieser ungünstigen Lage abzuhelpfen, hatte der Industrielle, Chemiker und Politiker Walther Rathenau (1867-1922) schon im August 1914 veranlaßt, daß alle im Land vorhandenen, strategisch wichtigen Rohstoffe staatlich erfaßt würden. Auch die Organisation der eigens gegründeten "Kriegsrohstoff-Gesellschaften", die eine Möglichkeit boten, die militärisch relevante Industrieproduktion staatlich zu lenken, war eine Leistung des umsichtigen Rathenau. Mit welchen Aufgaben es ein Chemiker in der besonders wichtigen "Kriegschemikalien-A.G." zu tun haben konnte - daneben gab es noch zahlreiche andere Gesellschaften, wie z.B. die Kriegsmetall-Gesellschaft, die Kriegswoll-Gesellschaft usw.usw.-, geht recht anschaulich aus dem folgenden Brief Ullmanns hervor:

"Durch Hepp, den [ich] ja öfters sehe, sind Sie ja auch über meine "militärische" Tätigkeit etwas unterrichtet. Bei dem Oberkommando habe ich es über ein Jahr ausgehalten. Die ersten 6 Monate waren interessant, da hatte man das Gefühl und die innere Befriedigung etwas zu leisten. Mit der Zeit saß man aber nur den ganzen Tag in Straßburg in den Geschäftszimmern, kam alle 8-10 Tage einmal mit dem Auto hinaus und vertrieb sich die übrige Zeit mit "Frühstücken" und Lesen von Romanen. Bei diesem Nichtstun wurde man auf die Dauer ganz nervös. Ich ließ mich deshalb behufs Ausarbeitung einer Erfindung nach Berlin beurlauben, drang aber bei den betr. militärischen Stellen nicht durch damit, obwohl sie von verschiedener Seite als sehr aussichtsreich angesehen wurde. Ich nahm das den Leuten nicht übel, konnte aber infolge dessen die Sache nicht artilleristisch ausprobieren. Zu dieser Zeit kam an Wichelhaus eine Anfrage von einer hohen Behörde über geeignete Geheimtinten. Ich arbeitete zusammen mit Herrn Dr. Lange, der Vorlesungsassistent ! bei Wichelhaus ist und den Sie ja von Frankfurt her kennen, eine brauchbare Tinte aus und wurde dann im Anschluß daran von der Behörde angefordert und bearbeitete verschiedene chemische Fragen, die recht interessant sind. ... In meiner jetzigen Tätigkeit habe ich der Landesverteidigung sicher schon mehr Dienste geleistet als in den letzten Monaten an der Front und dies ist für einen "Freiwilligen" die Hauptsache."⁶⁹⁾

Und nochmals etwas ausführlicher:

"Die Enzyklopädie hat es mit sich gebracht, daß ich von verschiedenen Behörden, Kriegsministerium, Kriegschemikalien A.G. etc. etc. als lebendiges Auskunftsmittel benützt werde. Dies macht zwar sehr viel Arbeit, ist aber auch recht interessant. Während der letzten Monate war ich sehr viel mit der Überwachung des Schwefelbetriebes der Chemischen Fabrik Hoenningen beschäftigt, die aus Schwerspat, Schwefel herstellen unter gleichzeitiger Gewinnung von BaCO_3 . Ich fand auch ein Verfahren zur Herstellung von Aetzbaryt, das die Firma erwarb. ... Ich beschäftigte mich ferner mit der Herstellung von Leuchtspurmunition, das ist Infanteriemunition, die beim Beschuß einen gefärbten Kometenschweif hinterläßt und deren Flugbahn also sichtbar ist und für Flieger bestimmt ist. Die Arbeiten sind sehr interessant und versprechen erfolgreich zu sein."⁷⁰⁾

Die mangelhafte wirtschaftliche Versorgung machte sich für die Bevölkerung spätestens seit dem dritten Kriegswinter, dem "Rüben- und Hungerwinter" 1916/17, in einer drückenden Lebensmittelverknappung bemerkbar. Es ist er-

schütternd, Graebes Taschenkalender⁷¹⁾ aus dem Jahre 1920 aufzuschlagen, in dem man in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen Eintragungen über das Gewicht findet, das er und seine Frau jeweils vor und nach einer Mahlzeit noch auf die Waage brachten. Die Lage auf dem Lebensmittelmarkt und die nicht aufzuhaltende Verringerung des eigenen Körpergewichtes waren die dominanten Themen der Graebeschen Briefe aus jener Zeit:

"Mit Bedauern habe ich aus Ihrem Briefe entnehmen müssen, daß Sie 35 lb abgenommen haben. Das ist sicherlich zum Teil dem Umstand zu zuschreiben, daß Sie ebenso wie ich, sich in den ersten Kriegsjahren mit dem begnügten, was die Behörden uns zudedacht hatten. Auch ich war ein begeisterter Anhänger der "Gleichheit" und ein Feind der "Hamsterei". Das Resultat war Unterernährung und zeitweiser "Hunger". Da sprach ich einmal mit Nernst über diese Frage und er meinte "daß man sich doch stets vor Augen halten soll, daß ein Rennpferd mehr Hafer bekomme als ein Droschkengaul" und seit dieser Zeit habe ich die Versorgung zeitweise selbst in die Hand genommen. Das wichtigste Instrument im Haushalt ist die Waage geworden, alles wird rationiert und meine alte Arbeitsfreudigkeit ist wieder zurückgekehrt. Bei der Beschaffung der nötigen "Calorien" werde ich von meiner Heimat bestens unterstützt und auch mein Bruder, der dazu beiträgt die Stadt Frankfurt gegen feindliche Fliegerangriffe zu verteidigen, benützt seine militärischen Bekanntschaften, um uns zu helfen. Der Verpflegungsdienst ist jetzt so gut organisiert, daß wir sehr wohl in der Lage sind, auch den "Graebe'schen Haushalt" hie und da zu unterstützen und es würde uns ein großes Vergnügen machen, wenn wir recht bald Ihre dsbez. Wünsche erfahren würden."⁷²⁾

Dieses Zitat dokumentiert den krassen Unterschied zwischen der Lebensmittelversorgung der Städter und der Landbevölkerung, die deutlich weniger Hunger leiden mußte. Unter diesen Umständen ließ es sich nicht vermeiden, daß Schleichhandel und Wucher grassierten, so daß die Graebes über manches Naturaliengeschenk, mit dem ehemalige Schüler sie bedachten, sicher sehr dankbar gewesen sein werden. Wiederholt findet man in Graebes Nachlaß Briefe wie den nachfolgend zitierten, den ein ehemaliger, seit 1908 bei der Schweizer Nahrungsmittelfabrik "Maggi" beschäftigter Schüler an ihn schrieb:

"Sehr geehrter Herr Professor! ... Ich habe mir erlaubt, heute ein Paket an Sie abgeben zu lassen und hoffe, dass dessen etwas prosaischer Inhalt bei Ihnen eine gute Aufnahme findet. Gar gern gedenke ich immer an meine Genferzeit [sic!] zurück, wo ich vor 20 Jahren bei Ihnen arbeitete und von Ihnen so viel Freundlichkeit erfuhr. Seit bald 16 Jahren bin ich in der Nahrungsmittelfabrik von Maggi in Kempttal bei Winterthur tätig. ... Der Kontrolle halber füge ich hier ein Verzeichnis des Paketinhaltes bei: 1 kg Maggi-Suppen,⁷³⁾ 1 kg Zucker, 1 kg Fett, 2 Büchsen Milch, 1 Pfund Reis, 1 Tafel Chocolate."

Immerhin konnte sich Graebe im Sommer 1917, in dem der Kalorienwert der zuge-
teilten rationierten Lebensmittel im Gegensatz zu dem vom Reichsgesundheitsamt
berechneten Mindestbedarf von 2280 kcal nur noch 1000 kcal betrug, zusammen

mit seiner Frau ein paar Urlaubstage im Schwarzwald leisten⁷⁴⁾. Dort genoß er die spürbar bessere Lebensmittelversorgung und war froh, "aus den schwierigen Frankfurter Ernährungsverhältnissen einige Zeit heraus zu sein"⁷⁵⁾:

"Wir sind seit 2 1/2 Wochen hier und mit der Verpflegung vollkommen zufrieden. Sie ist so gut wie sie unter den jetzigen Verhältnissen sein kann. Freilich nicht allzu viel Fleisch, aber gute Fische und reichlich Gemüse und auch Kartoffeln, Butter und Milch morgens zum Frühstück und auf ärztliche Verordnung auch zum Nachmittagskaffee. Nur Brod ist recht knapp. Mir wurde gesagt, der Diättisch sei noch etwas besser versorgt als wir."⁷⁶⁾

Der Herbst 1918 brachte schließlich den militärischen Zusammenbruch und damit das Ende des Deutschen Kaiserreiches. Obgleich das Ende der Kämpfe ein Segen war, drohte nun auch der völlige innere Kollaps: Lebensmittel blieben knapp und Kohle war nach wie vor so rar, daß viele Häuser nicht einmal mehr geheizt werden konnten⁷⁷⁾. Die deutsche Industrie, deren Produktion bei Kriegsende 1918 gegenüber dem Vorkriegsstand fast auf die Hälfte gesunken war, erholte sich allerdings recht schnell von der Niederlage, ein Prozeß, der durch die beginnende Inflation und zunehmend um sich greifende Massenarbeitslosigkeit gefördert wurde: Die Wirtschaft erhielt billige Arbeitskräfte und war in der Lage zu investieren und durch niedrige Preise ihrer Produkte erfolgreich im Ausland zu konkurrieren. Hatte Glaser noch 1919 an Graebe geschrieben:

"... unsere Industrie ist auf einen Nullpunkt in jeder Beziehung gesunken; ich gebe die Hoffnung nicht auf, daß wir nach Jahren wieder aufwärts kommen."⁷⁸⁾,

so klang ein Brief Ullmanns vom Februar 1920, in dem ebenfalls auf die Situation der chemischen Industrie Bezug genommen wurde, schon sehr viel zuversichtlicher:

"Die Chemische Industrie geht glänzend; in der Agfa erzählte man mir schon vor Wochen, daß über 80% der Friedensproduktion erreicht ist und daß die Entente einen enormen Farbstoffhunger haben. Die Preise sind sehr hoch; Benzol das 20,- im Frieden kostete, notiert offiziell 2,85 M im Schleichhandel M 11 per kg und Naphtalin das mit 5,- bewertet wurde kostet jetzt etwa 2,50⁷⁹⁾ M - 3 M per kg!! Was die Farbstoffe daraus kosten kann man sich ausrechnen."

17.3. Die Inflation

Vom Sommer 1922 an erlebte die Bevölkerung, wie das von ihrem Staat gedruckte Geld erst von Woche zu Woche, bald von Tag zu Tag und schließlich gar von Stunde zu Stunde spürbar an Kaufkraft verlor. Der raschen Entwertung der Mark entsprach ein ebenso schnelles Steigen der Kaufkraft ausländischer Währungseinheiten. Nicht nur "harte" Devisen wie Dollars, Gulden oder Schweizer Franken waren gefragt; im Jahre 1923 genügte schon der Besitz französischer Fran-

ken, italienischer Lire oder tschechischer Kronen, also keineswegs sehr wertbeständiger Zahlungsmittel, um in Deutschland bequem leben und preiswert einkaufen zu können. Diese Zeitprobleme spiegeln sich sehr anschaulich in folgendem Brief Ullmanns wider, der eine Art finanzpolitischer Berater Graebes geworden war:

"Für Ihre anerkennenden Worte über den 7. Band der Enzyklopädie habe ich mich sehr gefreut. Ich hoffe bestimmt dieses Jahr noch den 8. und 9. Band herauszubringen und dann kommen 1921 bestimmt 2, aber wahrscheinlich 3 Bde. Mit 12 Bde. ist das Werk dann abgeschlossen. Erfreulicher Weise findet die viele Arbeit auch Anerkennung bei den Fachgenossen und recht gute Kritiken. Jetzt wird auch eine spanische Übersetzung erscheinen, die infolge der schlechten Valuta ordentlich Geld einbringt, da in Pesetas gezahlt wird. Wenigstens auch einmal ein Vorteil unserer trostlosen Geldverhältnisse."⁸⁰⁾

Die Teuerung entwickelte sich in mehreren Stufen von einer schleichenden zu einer galoppierenden Inflation, eine Entwicklung, die der betagte Graebe nicht rechtzeitig genug durchschaute, denn sonst hätte er geschickterweise wohl darauf bestanden, mit dem Springer-Verlag statt eines fixen Honorars (Abb. 87) für seine 1920 erschienene "Geschichte der organischen Chemie" einen Vertrag auszuhandeln, welcher ihm eine prozentuale, sich den jeweiligen Währungsverhältnissen automatisch anpassende Beteiligung am Reingewinn zugestand. Daß den Autoren ein derartiger Modus schon bald sogar von den Verlegern nahe gelegt wurde, ja, daß es oftmals die mißtrauischen, aber in wirtschaftspolitischen Fragen nicht sehr verständigen Wissenschaftler selbst waren, die eine solche ihnen "windig" erscheinende Empfehlung ablehnten und lieber auf der Zahlung einer einmaligen, fest ausgemachten Summe bestanden, geht aus dem folgenden aufschlußreichen Brief hervor, den Ferdinand Springer (1881-1965) an den Chemiker Fritz Haber (1868-1934) richtete:

"Hochgeehrter Herr Geheimrat [Haber], Durch Herrn Dr. Berliner habe ich gehört, dass Sie sich lebhaft mit der Frage einer angemessenen Honorierung der Autoren wissenschaftlicher Werke beschäftigen, insbesondere auch im Hinblick auf eine angemessene Beteiligung an den Teuerungs- (und Valuta-Zuschlägen). Ich beschäftige mich seit längerer Zeit eifrig mit dieser Frage, deren befriedigende Lösung ich für eine Vorbedingung weiterer gedeihlicher gemeinsamer Arbeit zwischen deutschen Wissenschaftlern und deutschen Verlegern halte, und komme dabei zu folgendem Resultat: Es empfiehlt sich nicht mehr, dass der Verfasser eines Buches, wie es in Deutschland meist gehandhabt worden ist, ein festes Honorar beansprucht. Ich lege in allen Fällen bei Abschluss neuer Verträge den Autoren nahe, entweder den Betrag von 15% des Ladenpreises oder die Hälfte des aus dem Unternehmen sich ergebenden Gewinnes zu verlangen. In beiden ist der Verfasser automatisch an den durch etwaige Teuerungs- und Valuta-Zuschläge erhöhten Einnahmen beteiligt. Als Beispiel eines derartigen Vertrages beehre ich mich Ihnen einlegend mit der Bitte um vertrauliche Behandlung und baldige Rückgabe einen soeben mit Professor Born abgeschlossenen Vertrag zu übermitteln. Herr Professor Born wäre mit Rücksicht auf die Valuta-Zuschläge noch besser davongekommen, wenn er meinem Rat gefolgt wäre und statt der 15%igen Beteiligung die Hälfte des Gewinnes beansprucht hätte, denn gerade bei

den Valuta-Zuschlägen macht es natürlich einen wesentlichen Unterschied aus, ob ihm nur 15% oder die Hälfte der Ueberschüsse zufließen. Ich bin aber bei ihm, wie so ausserordentlich oft bei Wissenschaftlern, denen kaufmännische Dinge fern liegen, der Abneigung begegnet, sich auf eine Beteiligung an einem kaufmännischen Geschäft einzulassen. Nach meiner Meinung beruht die befriedigende Regelung der ganzen Angelegenheit auf einem zwischen Verleger und Autor bestehenden gegenseitigen vertrauensvollen Verhältnis. Die Herren Autoren müssen sich aber nur einen Verleger aussuchen, zu dem sie volles Vertrauen besitzen, sich dann aber auch nicht scheuen, mit ihm Vereinbarungen zu treffen, die ein solches Vertrauen voraussetzen und zugleich die für beide Teile gerechtesten sind."⁸¹⁾

1922/23 erreichte die Nachkriegsinflation einen Höhepunkt. Zu ihren Opfern gehörten all jene kleinen Sparer, die ihre - nun innerhalb weniger Monate wertlos gewordenen Guthaben in Mark angelegt hatten. Auch zahlreiche Angehörige des besitzenden Mittelstandes zählten zu den Leidtragenden, ferner Privatgelehrte, Künstler und Schriftsteller und vor allem ehemalige Selbständige wie z.B. Ärzte und Rechtsanwälte, die für ihre eigene Altersversorgung und für die ihrer Familienangehörigen Geld zurückgelegt hatten, weil sie keiner Sozialversicherung angehörten. Diese "Rentiers" sahen sich gezwungen, persönliche Besitztümer wie Möbel, Hausrat, Gemälde, Schmuck, Porzellan, kurz, das "Familiensilber" zu verschleudern, um ihr Leben fristen zu können. Aber auch der Ertrag dieser Notverkäufe zerrann in ihren Händen. Erbarmungslos wurden einst wohlhabende und in hohem Ansehen stehende Bürger auf den Stand des Fürsorgeempfängers herabgedrückt. Nur diejenigen, die Grundbesitz ihr eigen nennen konnten, kamen relativ ungeschoren davon, so z.B. Graebes ehemaliger Leipziger Kollege Anton Weddige (1843-?):

"Auch materiell geht es mir nicht schlecht; ein Theil meines Vermögens bestand in Grundbesitz und so bin ich doch nicht ganz arm geworden, wie so viele der alten Freunde."⁸²⁾

Unglücklicherweise hatte Graebe bei seiner Emeritierung im Jahre 1906 auf die Auszahlung der vom Kanton Genf zu zahlenden Pension verzichtet, da diese nach dem Gesetz eigentlich nur jenen Ordinarien zustand, die sich mit 70 Jahren hatten emeritieren lassen⁸³⁾. Da Graebe aber bereits mit 65 Jahren von seinen Lehrverpflichtungen in Genf zurückgetreten war, ließ er es seinerzeit nicht auf eine Diskussion ankommen, ob er trotzdem Pensionsansprüche geltend machen könne. Eine solch großzügige Haltung konnte er sich damals durchaus leisten, weil er, wie bereits gesagt, über ein stattliches Vermögen verfügte und somit auf die 3000 Franken, die er pro Jahr maximal von Genf hätte erhalten können, nicht unbedingt angewiesen war. 1923 wurde die Not im Graebeschen Haushalt aber so groß, daß ehemalige Schweizer Schüler und Kollegen sich zu Hilfsmaßnahmen genötigt sahen. Allen voran bemühte sich Ullmann darum, seinem alten

Lehrer 16 Jahre nach dessen Emeritierung doch noch zu der bis dahin nicht in Anspruch genommenen Genfer Pension zu verhelfen und wandte sich in dieser Sache an Amé Pictet, Graebes Nachfolger auf dem Genfer Lehrstuhl:

"Vor kurzem war ich in Frankfurt und habe meinen alten Lehrer Graebe besucht. Graebe ist recht alt geworden, die 81 Jahre sind natürlich nicht spurlos an ihm vorüber gegangen. Aber von der seelischen Depression, unter der er in den letzten Jahren gelitten hat, ist wenig mehr zu merken. Seine Unterhaltung ist vollständig klar und er leidet, wie wir alle, sehr unter den in Deutschland herrschenden Zuständen, insbesondere unter den Geldverhältnissen. Graebe hatte ein sehr schönes Vermögen, hat es aber, wie wir alle, natürlich nicht verstanden, sich damit der Geldentwertung anzupassen. Von Seiten der Interessengemeinschaft der deutschen Farbenfabriken wird ja für ihn gesorgt, aber ich habe den Eindruck, als ob seine Mittel doch nicht völlig ausreichten, um sich seinen Lebensabend so behaglich zu gestalten, wie wir es wünschen. Graebe war doch über 30 Jahre in Genf und soweit ich mich entsinne, existierte damals in Genf eine Pensionskasse, aus der Professoren, die bis zu ihrem 70. Lebensjahr an der Universität tätig waren, eine gewisse Pension, ich glaube es handelte sich um 3000 Frs. per Jahr, bekamen. Graebe ist nun bereits mit seinem 65. Lebensjahre ausgeschieden und infolgedessen kam damals wohl auch die Pension für ihn nicht in Frage. Vielleicht besteht aber trotzdem die Möglichkeit, in Betracht dessen, dass er während der verfloßenen 16 Jahre die Pension nicht in Anspruch genommen hat, dass die Genfer Regierung ihm eine Pension zubilligt. Ich habe in dieser Angelegenheit an Kehrman geschrieben und derselbe teilt mir soeben mit, dass Dutoit ihm vor kurzem erzählt hat, dass Duparc die Absicht hatte, Graebe eine Pension zu besorgen, jedoch wieder davon Abstand nahm, weil er nicht wusste, ob Graebe diese Pension auch dann annehmen würde. Vielleicht haben Sie die grosse Freundlichkeit, sehr geehrter Herr Kollege, mir Ihre Ansicht über diesen Punkt mitzuteilen und vielleicht auch mit Duparc zu sprechen. Unter den jetzigen Geldverhältnissen glaube ich sicher annehmen zu dürfen, dass Graebe sich mit der Pension freuen und sie sicherlich annehmen würde. Für die Genfer Regierung spielen ja eigentlich 3000 Frs. pro Jahr keine Rolle und umgerechnet in Mark würde es sich um recht stattliche Beträge handeln, die Graebe instand setzen könnten, sein Leben behaglich einzurichten."⁸⁴⁾

Ferner wurde auf Initiative von Friedrich Kehrman unter Schweizer Schülern, Industriellen und ehemaligen Kollegen Graebes eine Geldsammlung zugunsten des Notleidenden veranstaltet, bei der mehr als 5000 Franken zusammen kamen:

"La somme totale des dons, récoltés en Suisse pour Mons Graebe se monte actuellement à Frs 5665. (Cinq mille, six cent soixante et cinq Frs). De cette somme la majeure partie, soit Frs 5340 a été déposée successivement à la Banque commerciale à Bâle (Basler Handelsbank), qui a ouvert un compte-courant à Mons Graebe, qui lui, en dispose à son gré. Une somme de Frs 200 avait été envoyée par moi directement à Mons. G. le 21 Octobre 1922. Le reste, soit Frs. 125, dont environ 15 Frs de frais, se trouve encore entre mes mains et constitue un solde, qui sera remis au destinataire au courant du mois prochain, une fois la collecte close et les comptes fondés. Une copie de ces derniers et la liste des donateurs vous se transmise [sic!] a ce moment, ainsi qu'a Mons Engi, pour me donner déchargé."⁸⁵⁾

Das Geld wurde bei der Basler Handelsbank auf ein eigens eingerichtetes Girokonto eingezahlt, über das der greise Professor frei verfügen konnte. Wieder war es Ullmann, der seinem ehemaligen Lehrer in der für Graebe undurchschaubar gewordenen finanzpolitischen Situation in rührender Weise als Ratgeber zur Seite stand:

"Meinen Brief aus Mergentheim hoffe ich in Ihrem Besitz. Obwohl ich die darin erbetene Bestellung zu Ihrem Finanzminister noch nicht erhalten habe, gestatte ich mir, Sie trotzdem schon heute auf folgendes aufmerksam zu machen. Wie Sie die bei der Baseler Bank zu Ihrer Verfügung stehenden schweizer Franken in Anspruch nehmen, so möchte ich Ihnen vorschlagen, sich für einen bestimmten Betrag in der Schweiz deutsche Mark kaufen und nach Deutschland schicken zu lassen. In der Schweiz bekommen Sie für die Frs. 33% mehr Mark, als hier in Deutschland. Dieses hängt damit zusammen, dass die Reichsbank in Deutschland den Kurs für ausländische Zahlungsmittel künstlich niedrig hält; aber alle Preise für Einfuhrartikel, Lebensmittel, Baumwolle, Kupfer etc. müssen nach den auch in der Schweiz geltenden Weltmarktpreisen gezahlt werden, so dass diese Politik der Reichsbank ziemlich illusorisch ist. Nach dem heutigen Kurs dürften 100 schw. Frs. etwa 6,5 Millionen Mark sein."⁸⁶⁾

Auch von seiten der deutschen chemischen Industrie, die Graebes Arbeiten so viel zu verdanken hatte, wurden, initiiert durch den weiter oben zitierten Brief des Chemikers Adolf Spiegel, Anstrengungen unternommen, um dem zum Opfer der Inflation gewordenen Forscher eine Unterstützung zuteil werden zu lassen: Vom 1.10.1922 an ging der Familie Graebe von der "Interessengemeinschaft Farben" (IG) eine regelmäßige monatliche Geldüberweisung zu (Abb. 89). Die Höhe der Überweisungsbeträge - aus den im Firmenarchiv der Hoechst AG aufbewahrten Akten minutiös rekonstruierbar - sind ein getreuer Spiegel der wachsenden Geldentwertung: so wurden Graebe für Oktober 1922 150.000 Mark überwiesen, für September 1923 erhielt er schon 4 Millionen Mark - noch im gleichen Monat wurde die Zahlung um weitere 110 Millionen Mark aufgestockt -, Anfang Oktober 1923 war es bereits 1 Milliarde Mark - auch in diesem Monat gab es eine Nachzahlung, die allerdings schon 3 Milliarden Mark betrug -, und im November 1923 erhielt er 75 Milliarden Mark. Auch diese Summe wurde wenige Tage darauf durch eine Nachzahlung ergänzt, eine Summe von ganzen 7 Billionen Mark. Auch gelegentliche Kohlelieferungen verdankten die Graebes der Initiative der IG.

Graebes Lebensabend war nicht gerade vom Glück gezeichnet. Schon kurz nach Fertigstellung seiner großen Chemiegeschichte hatte sich gezeigt, daß er an seniler Demenz und schweren Altersdepressionen zu leiden begann. Es gab zwar immer wieder Phasen, in denen er geistig vollkommen klar war, aber zeitweise gingen die auftretenden Gedächtnisstörungen und die Zustände völliger Desorientierung so weit, daß er noch nicht einmal ehemalige Schüler und gute

Aber Elberfeld erhalten

ZURÜCK AN D. G. ANFORDERUNG AUF

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation

Berlin den 29. August 1925.

BERLIN S.O. 39 Br. Sch/H.

Telegramm-Adresse: „Anilin Berlin“.

Giro-Konto bei der Reichsbank.

Konto 1941 beim

Postcheckamt Berlin.

VVV

An die Firmen der J.-G.

J.-G. Abtlg. allg.

1 - SE 1323 Vm.

Betr. Unterstützungen Prof. Graebe, etc.

Wir kommen heute auf das Ludwigshafener Rundschreiben vom 18.d.Mts. zurück und teilen Ihnen mit, dass der Rechtsunterzeichnete heute wegen der Unterstützung von Prof. Graebe eine längere Aussprache gehabt hat mit Herrn Prof. Ullmann.

Aus dem uns vorgelegten Briefwechsel konnten wir entnehmen dass Herr Prof. Ullmann sich schon seit mehreren Monaten wieder grosse Mühe gegeben hat, eine ausreichende, den Temerungsverhältnissen wirklich entsprechende Unterstützung für unseren Altmeister Graebe von der J.-G. zu erreichen und dass er sich auch an Prof. Amé Piotet in Genf gewandt hat, um zu versuchen, noch nachträglich von der Genfer Universität die Gewährung einer Pension durchzusetzen.

Herr Prof. Piotet bezweifelt, dass eine Action in dieser Richtung Erfolg versprechen könne, da für Prof. Graebe die für die Gewährung einer Pension erforderlichen Bedingungen nicht zutreffen und bringt zur Kenntnis, dass die in der Schweiz veranstaltete, noch offene Sammlung bisher den Betrag von 5665 Schweizer Franken ergeben habe, und dass er glaube, dass dieser Weg mehr Aussicht biete als die Bemühungen um eine Pension.

Prof. Piotet fügt dann in seinem Schreiben an Prof. Ullmann hinzu:

Je dois vous avouer que ce rappel aurait plus de chances de succès si l'on savait ce que l'industrie allemande a fait de son côté pour venir en aide à G. Si vous pouvez le savoir

faites

Gesellschaft für Anilin-Fabrikation
BERLIN S.O. 36.

Berlin, 29. August 1923.

Telegramm-Adresse: „Anilin Berlin“.
Giro-Konto bei der Reichsbank.
Konto 1941 beim
Postsparkassent Berlin.

An die Firmen der J.-G.

- 2 -

VVV

faites m'en part, je vous prie, et ayez l'obligeance de me donner de nouveau, l'automne prochain, quelques nouveaux renseignements sur la situation pécuniaire de G. Je verrai alors ce qu'il y aura à faire."

Wir sind der Ansicht, dass es dringend wünschenswert wäre das Ausland über das Schicksal von Prof. Graebe endlich beruhigen zu können, und würden es sehr befürworten, wenn der von Ludwigshafen vorgeschlagene Betrag von 50 Goldmark entsprechend erhöht wird. Wir würden Herrn Prof. Ullmann hiervon Nachricht geben, bevor er das Schreiben von Prof. Pictet beantwortet, sobald wir wissen, welcher Betrag veranfolgt werden soll.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation.

gez.: Dr. Fester

gez.: Dr. O. Schulthess

Abb. 89: Graebe hatte einen großen Teil seines ansehnlichen Vermögens im Ersten Weltkrieg verloren, weil er ungeschickterweise schon kurz nach Ausbruch des Krieges seine im Ausland angelegten Wertpapiere verkauft und die dabei freigewordenen Geldsummen benutzt hatte, um Kriegsanleihen zeichnen zu können. Den noch verbliebenen Rest seines Vermögens machten dann die Inflationsjahre zunichte, so daß 1922/23 wirklich bittere Not im Graebeschen Haushalt herrschte. Obwohl die deutsche chemische Industrie schon im Dezember 1920 davon erfahren hatte, daß Graebe, der als Emeritus ausschließlich von seinen Ersparnissen leben mußte, in ernsthafte finanzielle Bedrängnis zu geraten begann (vgl. Anm. 66), sah man sich erst seit Herbst 1922 veranlaßt, helfend einzugreifen und Graebe durch die Überweisung eines monatlichen Geldbetrages zu unterstützen. Befördert wurde diese "Hilfsaktion" seitens der deutschen chemischen Industrie sicherlich auch durch die in Industriellenkreisen mit dem Gefühl der Betretenheit aufgenommene Nachricht, daß ehemalige Schüler und Kollegen aus der Genfer Zeit in der Schweiz eine Geldsammlung zugunsten des notleidenden Chemieprofessors initiiert hatten. Um diese Peinlichkeit nicht auf sich sitzen lassen zu müssen und "das Ausland über das Schicksal von Prof. Graebe endlich beruhigen zu können", begann sich von nun an die I.G. Farben verstärkt um Graebe und seine Frau zu kümmern.
(Original: Firmenarchiv Bayer AG, Leverkusen)

Freunde wiedererkannte⁸⁷⁾. Über den erschütternden Zustand des greisen Graebe sind uns mehrere Berichte überliefert, aus denen auch hervorgeht, daß er 1920 sogar für mehrere Monate in eine Nervenheilanstalt eingeliefert werden mußte:

"Graebe ist leider sehr krank und Wehmut übermannt mich wenn [ich] daran denke. Das tief traurige dabei ist, daß er sich seines Zustandes bewußt war, denn er schrieb in eines seiner Abrechnungsbücher: "Warum muß ich wahnsinnig werden und mein Leben in Geisteskrankheit beenden?" Seine Frau meinte, daß er sich an seinem Buch "Geschichte der Chemie" überarbeitet hat. Das glaube ich nicht, denn ich habe Graebe nachdem das Manuskript schon lange abgesetzt war, gesprochen, etwa Frühjahr 1918 und da war er recht frisch und voller Zuversicht. Auch nach dem Zusammenbruch schrieb er mir, daß er sich durch Lesen von philosophischen Schriften auf andere Gedanken zu bringen versuche. Graebe hat während des Krieges sehr viel Gutes gethan und leidet unter der fixen Idee, daß infolge der hohen Steuern und Abgaben, er bez. einstens seine Frau nicht mehr genügend zum Leben haben werden. Dies trifft absolut nicht zu und die Farbfabriken haben ihm ein Schriftstück geschickt, wonach sie sich verpflichten für Graebe und seine Frau stets zu sorgen. Leider hat das Schreiben keinerlei Eindruck gemacht. G. ist z.Zt. in einer Nervenheilanstalt am Rhein."⁸⁸⁾

Unabhängig davon schildert auch ein Brief Kehrmanns die bedrückende Situation:

"Les nouvelles que je dois vous donner de la santé de Mons. Graebe sont malheureusement tristes. Il se trouve depuis 5 mois environ dans un sanatorium à Ahrweiler près Bonn sur le Rhin, par suite d'un sérieux dérangement cérébral. Il semble, qu'il se soit surmené en entreprenant la confection de son livre; mais en outre il partage le sort de beaucoup de gens retirés des affaires, qui avant la guerre vivaient largement de leurs rentes et ont du dès lors assister impuissants à l'effondrement de leur fortune, c.a.d. à la destruction lente du résultat palpable de tout une vie de travail. Il paraît que c'est dans lui une espèce de "dementia senilis", qui s'est manifesté par l'établissement chez lui de l'idée fixe, que lui et sa femme finiraient par mourir dans la misère. Il pleurait fréquemment et se lamentait qu'il allait devenir fou et ces accès ont finalement obligé les siens à le faire soigner dans une maison de santé. Madame Graebe m'a dit, qu'en réalité ils ont toujours assez de moyens d'existence⁸⁹⁾, mais elle se plaignait quand-même de la vie devenant toujours plus dure."

Am 19.1.1927 wurde der 86-Jährige dann endlich von seinem Leiden erlöst. Sein Grab befindet sich auf dem Frankfurter Hauptfriedhof, Gewann D 75. Graebes Ehefrau Albertine, die bis zu ihrem Tode weiterhin monatlich mit einem fixen Betrag von den IG Farben unterstützt wurde, überlebte ihren Mann um fast zehn Jahre. Sie starb kinderlos am 7.2.1936 in Frankfurt.

ZUSAMMENFASSUNG

Erstmalig wird mit dieser Arbeit eine breit angelegte wissenschaftliche Biographie des Chemikers Carl Graebe (1841-1927) vorgelegt, eines Mannes, der von seinen Zeitgenossen als eine Art Pionier verherrlicht wurde, doch schon wenige Jahre nach seinem Tode so gut wie völlig der Vergessenheit anheim fiel.

Die Schilderung des Graebeschen Lebensweges läßt sich in ganz besonderem Maße korrelieren mit der Darstellung des Werdeganges der Farbstoffchemie im wilhelminischen Deutschland: Als junger Mann erlebte Graebe die Konsolidierung des deutschen Kaiserreiches und das Großwerden der deutschen chemischen Industrie (Kap. 6), deren kometenhafter Aufstieg im wesentlichen durch die industrielle Verwirklichung der 1868 von ihm mitentdeckten Alizarinsynthese initiiert worden war (Kap. 9.8.). Mit den synthetischen Alizarinfarbstoffen trat die deutsche Farbstoffindustrie, die in ihrem Entwicklungsstand bis dahin deutlich hinter der englischen bzw. französischen hinterherhinkte, endgültig ihren Siegeszug an und erkämpfte sich eine Vormachtstellung auf dem Weltmarkt. Graebe erlebte im Alter aber auch den Sturz der deutschen Monarchie (Kap. 17.2.) und die politischen Wirren der Weimarer Republik, er mußte mitansehen, wie die deutsche chemische Industrie, die unter anderem durch seine Alizarinsynthese groß geworden war, nach dem verlorenen Ersten Weltkrieg ihre einstige Führungsposition einbüßte. Der politische und wirtschaftliche Niedergang, den Deutschland nach dem Kriegsende erlebte, spiegelte sich auf traurige Weise in Graebes Biographie wider: Hochbetagt wurde er, der durch elterliches Erbe und eigene Einkünfte zu einem stattlichen Vermögen gelangt war, zu einem der zahlreichen Opfer der in Deutschland grassierenden Inflation (Kap. 17.3.), die ihn auf den Stand eines Fürsorgeempfängers herabdrückte.

Graebe war in mehrfacher Hinsicht ein ganz typisches Kind seiner Zeit, eine Aussage, die gleichermaßen für den Menschen, wie auch für den Wissenschaftler Graebe gilt: Seine Interessen (Kap. 12), seine Geisteshaltung (Kap. 14), seine politischen Ansichten (Kap. 13) lassen sich widerspruchsfrei einordnen in das charakteristische Muster, das man bei einem Mann seiner familiären Herkunft und seiner sozialen Stellung erwarten würde. Auch bei der Analyse seines beruflichen Werdeganges lassen sich mehrere Momente finden, die sich ebenso an den Lebensläufen anderer Chemiker der damaligen Zeit nachweisen lassen, mithin also als "typisch" zu betrachten sind: Als Sohn einer gut-bürgerlichen Familie, die über engste verwandtschaftliche Beziehungen zur Elberfelder Textilindustrie verfügte, war er ursprünglich dazu bestimmt, einen Beruf im gewerb-

lich-industriellen Bereich zu ergreifen (Kap. 1). Deutlich beeinflußt von Justus Liebig's Bestrebungen, die Chemie im Ansehen der Öffentlichkeit aufzuwerten, wandte er sich nach einem abgeschlossenen Studium des Maschinenbaus (Kap. 2) nur deswegen der Chemie zu, weil er in diesem Fache eine praxisnahe Hilfswissenschaft sah, die ihm für jede Art von Industrietätigkeit nützliche, praxisorientierte Kenntnisse vermitteln könne (Kap. 2.2.). Seinen Berufswünschen entsprechend, nahm er nach seiner Promotion (Kap. 3.1.) zunächst eine Stelle als Industriechemiker in der jungen deutschen Teerfarbenindustrie an (Kap. 7). Gesundheitliche Gründe zwangen ihn aber schon nach kurzem dazu, diese Position aufzugeben und wieder an die Hochschule zurückzukehren. Doch war dieses, von ihm damals praktizierte Hinüberwechseln von der Industrie zurück an die Universität keine Seltenheit, sondern im Gegenteil symptomatisch für viele jener Chemiker, die auch als Hochschulprofessoren die Verbindungen zur chemischen Industrie nie abreißen ließen.

Graebe kehrte gerade in jenem Jahr an die Universität zurück, in dem August Kekulé seine fundamentale Benzoltheorie publiziert hatte (Kap. 9.3.). Durch Emil Erlenmeyer (Kap. 8) und Adolf Baeyer (Kap. 9.4.) wurde Graebe schnell mit den neuen Vorstellungen der Strukturchemie bekannt. Kekulé's Theorie der aromatischen Verbindungen wurde zum Ausgangspunkt, zur Basis für sein ganzes weiteres Lebenswerk, das selbst dann noch so gut wie ausschließlich der Chemie aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen gewidmet war, als es unter organischen Chemikern zunehmend Mode wurde, sich Problemen der biologischen Chemie zuzuwenden. In den vier Jahren, in denen Graebe als Assistent Adolf Baeyers am Laboratorium der Berliner Gewerbeakademie wirkte (Kap. 9), gelangen ihm Schlag auf Schlag grundsätzliche Arbeiten, die seinem Namen einen dauernden Platz in der Geschichte der organischen Chemie sicherten: Einbezogen in das Forschungsprogramm seines großen Lehrers Baeyer, beschäftigte er sich mit hydroaromatischen Verbindungen und erkannte richtig, daß die Additionsprodukte aromatischer Verbindungen durch eine Sprengung der Doppelbindungen des Benzolkerns zustande kommen (Kap. 9.5.); er bewies die Schlüssigkeit der schon 1866 von Erlenmeyer postulierten bicyclischen Naphthalin-formel (Kap. 9.7.) und zeigte damit, daß Kekulé's Benzoltheorie mit gutem Erfolg auch zur Beschreibung polycyclischer Aromaten herangezogen werden kann; er wies nach, daß die von Kekulé benutzte offenkettige Chinon-Strukturformel unzutreffend ist und korrekterweise vom Benzol-Sechsring abgeleitet werden muß (Kap. 9.6.). Selbst wenn er die Chinone anfangs fälschlicherweise mit einer "Peroxidbrücke" formulierte und mangels einer genaueren Konstitutionsbestimmung des Hydrochinons auch noch von der Annahme ausging, daß die beiden Chinon-Sauerstoffatome benachbart seien,

so war seine Grundidee doch ungemein fruchtbar: Analogieschlüsse, die in seinem wissenschaftlichen Werk generell eine wichtige Rolle spielten, ermöglichten es ihm, eine Reihe von Verbindungen als Chinone zu identifizieren, deren chinoide Natur zuvor unbekannt gewesen war. Die wichtigste in diesem Zusammenhang untersuchte Verbindung war das Alizarin (Kap. 9.8.), das Graebe und sein damaliger Mitarbeiter Carl Liebermann als ein Derivat des Anthrachinons erkannten. Diese Ansicht konnten sie durch eine vom Anthracen ausgehende Synthese des Alizarins beweisen, eine Synthese, die von vornherein nicht nur aus wissenschaftlichem, sondern gleichermaßen aus wirtschaftlichem Interesse angestrebt worden war. Bezeichnenderweise dachten Graebe und Liebermann sofort an eine kommerzielle Nutzung dieser Entdeckung: Statt – wie ursprünglich in Erwägung gezogen – nach dem Vorbild des Engländers William Henry Perkin eine eigene Alizarinfabrik zu gründen, Überließen sie die industrielle Ausbeutung und industrielle Verbesserung ihrer Alizarinsynthese einer schon existierenden Teerfarbenfabrik, der BASF, die sich das fachliche know-how der beiden Chemiker durch einen erstmals in der Geschichte der industriellen Chemie nachweisbaren Beratervertrag sicherte. Graebe und Liebermann stellten den Prototyp des deutschen Chemie-Professors dar, der aufs engste mit der chemischen Industrie zusammenarbeitete. Die Briefwechsel, die der schon 1870 zum Ordinarius avancierte Graebe mit so prominenten Industriechemikern wie Heinrich Caro (BASF), René Bohn (BASF), Carl Glaser (BASF), Heinrich Brunck (BASF), Adolf Brüning (Hoechst), Carl Duisberg (Bayer) und anderen führte, sind ein frühes Beispiel für den intensiven Wissenschaftstransfer zwischen Hochschule und Industrie in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Im Verlaufe dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, daß ein beträchtlicher Teil der Graebeschen Arbeiten auf direkte Anregung, auf unmittelbaren Wunsch der chemischen Industrie ausgeführt wurde: Dieser Sachverhalt trifft ohne jeden Zweifel für Graebes Untersuchungen über verschiedene Steinkohlenteerinhaltssstoffe zu (Kap. 11.2.2.), diese Aussage gilt aber auch für seine Arbeiten über die Anthrachinonfarbstoffe und das Alizarinblau (Kap. 15.1.), die Di- und Triphenylmethanfarbstoffe (Kap. 11.2.1.) und für seine Studien über die Anwendbarkeit des Methylierungsmittels Dimethylsulfat (Kap. 16.5.3.). Graebe zog aus seiner intensiven Zusammenarbeit mit der chemischen Industrie manchen finanziellen Vorteil, bezahlte andererseits aber mit dem Preis, daß er industrie-relevante Untersuchungsergebnisse häufig nicht oder zumindest nicht gleich publizieren durfte (Kap. 16.5.4.).

Graebes Name ist mittlerweile wohl deshalb vergessen, weil seine Überwiegend praxisorientierten Arbeiten für den heutigen industriellen Produktionsprozess keine Bedeutung mehr haben; anders als seinen Zeitgenossen Kekulé, Baeyer oder van't Hoff - um nur einige besonders bekannte Namen zu nennen - hat die Chemie ihm kein Übergreifendes theoretisches Konzept zu verdanken; ein wenig zu Unrecht übergangen hat man allerdings seine Beiträge zur Entwicklung einer Farbstofftheorie, deren Ursprung im Bewußtsein des modernen Chemikers gemeinhin nur mit dem Namen von Otto Nikolaus Witt verknüpft wird. Daß Graebe schon vor Witt darauf aufmerksam machte, daß ungesättigte Atomgruppierungen in einem Molekül vorhanden sein müssen, damit dieses farbig erscheine, daß er die zunächst sehr bescheidene Liste der Wittschen Chromophore um eine wichtige Gruppe, die C-C-Mehrfachbindung, bereicherte, verdient ins Gedächtnis zurückgerufen zu werden (Kap. 16.5.5.).

Noch in einer Hinsicht erwarb sich Graebe ohne jeden Zweifel bleibende Verdienste: Er war einer der bis dato nur vier Wissenschaftler, die sich der Aufgabe unterzogen, ganz explizit eine Geschichte der organischen Chemie zu verfassen (Kap. 17.1.). Auch wenn Graebes "Geschichte der organischen Chemie" auf uns Heutige den Eindruck einer nüchternen Faktensammlung macht, so stellt sie für den Chemiehistoriker doch eine wertvolle, mit großer Akribie zusammengestellte Materialienquelle dar.

ABKÜRZUNGS- UND QUELLENVERZEICHNIS

1. Abkürzungen häufig zitierter Zeitschriften
und Nachschlagewerke

ADB	Allgemeine Deutsche Biographie
Ann.	Justus Liebigs Annalen der Chemie
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique
Ann. Sci.	Annals of Science
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
BJHS	The British Journal for the History of Science
Bull. Soc. Chim. France	Bulletin de la Société chimique de France
Bull. Soc. Chim. Paris	Bulletin de la Société chimique de Paris
Chem. Exp. Didakt.	Chemie: Experiment und Didaktik
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie
Chemiker-Ztg.	Chemiker-Zeitung
Compt. Rend. Acad. Sciences	Comptes Rendues Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences
DSB	Dictionary of Scientific Biography
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta
Hist. Sci.	History of Science
J. Chem. Educ.	Journal of Chemical Education
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society of London (Transactions)
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie
J. Soc. Arts	The Journal of the Society of Arts
J. Soc. Chem. Ind.	The Journal of the Society of Chemical Industry
JSDC	The Journal of the Society of Dyers and Colourists
NDB	Neue Deutsche Biographie

NTM	Schriftenreihe (später: Zeitschrift) für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin
Pharmazeut. Ztg.	Pharmazeutische Zeitung
Pogg. Ann. Phys.	Annalen der Physik
Rev. Hist. Sci.	Revue d'histoire des sciences et de leurs applications
Verhandl. Schweiz. Naturf. Ges.	Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft
Z. Chem.	Zeitschrift für Chemie <u>1</u> (1961ff.)
Zs. f. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Zs. f. Chem.	Zeitschrift für Chemie <u>1</u> (1858ff.)
Zs. f. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie
Zs. f. Unternehmensgeschichte	Zeitschrift für Unternehmensgeschichte

2. Abkürzungen häufig zitierter Archive und Bibliotheken

BPU Genf	Bibliothèque Publique et Universitaire, Genf
BSB München	Bayerische Staatsbibliothek, München
DZA Merseburg	Zentrales Staatsarchiv der DDR, Dienststelle Merseburg
GLA Karlsruhe	Badisches Generallandesarchiv, Karlsruhe
SSDM München	Sondersammlungen des Deutschen Museums, München
StPK Berlin	Staatsbibliothek Preußischer Kulturbesitz, Berlin

ANMERKUNGEN

Vorwort

- 1) Vgl. Treibs/Steinmetz (1933). Der an der TU München wirkende Alfred Treibs (1899-1983) hatte in dieser Abhandlung ein neues, Polyhydroxyanthrachinone enthaltendes Mineral beschrieben, das er "nach dem Klassiker der Anthracenreihe" auf den Namen "Graebeit" taufte.
- 2) Vgl. Kap. 1, Anm. 1. Aus Anlaß von Graebes fünfzigstem Todestag gedachten lediglich zwei in Frankfurt erscheinende Tageszeitungen mit etwas ausführlicheren "Porträts" des "großen" Sohnes der Stadt Frankfurt/M., vgl. Frankfurter Allgemeine Zeitung vom 14.1.1977; Frankfurter Rundschau vom 22.1.1977.

1. Jugend in Frankfurt am Main (1841-1857)

- 1) Bis dato gab es nur kurze, lexikonartige Artikel sowie einige - oftmals beschönigende und verklärende - Nekrologe, denen Daten zu Graebes Leben entnommen werden konnten:
 - a) Poggendorff III (1898), S. 539; IV (1904), S. 522-523; V (1926), S. 442; VI/2 (1937), S. 936.
 - b) Graebe-Feier (1903).
 - c) Braun (1921).
 - d) [Anonym], in: Zs. f. angew. Chem. 40 (1927), S. 217-218.
 - e) Duden (1928).
 - f) Decker (1928).
 - g) Willstätter (1930).
 - h) Partington (1964), S. 788-789.
 - i) Strahlmann (1964).
 - j) Nagel (1967).
 - k) Rinard (1972).
- 2) Seine Geburt ist in den heute im Stadtarchiv Frankfurt aufbewahrten Frankfurter Geburtsregistern verzeichnet, die seiner Schwestern dagegen in denen der evangelischen Pfarrei Frankfurt-Praunheim. Es ist übrigens an manchen orthographischen Fehlern, die Graebe in seinen Briefen unterliefen, unverkennbar, daß er, ähnlich wie J.W.v. Goethe (1749-1832), zeitlebens einen ausgeprägten Frankfurter Dialekt gesprochen haben muß: Z.B. schreibt Graebe "streigen" (statt: streichen), vgl. C. Graebe an C. Liebermann, [o.O.] 17.6.1875, SSDM 1933-81/7 (7, diese Arbeit, Bd.2, S. 241; "Teich" (statt: Teig), vgl. C. Graebe an C. Liebermann, Königsberg 29.10.1875, SSDM 1933-81/7 (8, diese Arbeit, Bd.2, S. 242; "mach" (statt: mag), vgl. C. Graebe an C. Liebermann, Blankenburg [o.D.], SSDM 1933-81a (3, diese Arbeit, Bd.2, S. 244; "taucht" (statt: taugt), vgl. C. Graebe an C. Liebermann, Genf 26.3.1879, SSDM 1933-81/11 (1, diese Arbeit, Bd.2, S. 267.
- 3) Nähere biographische Angaben über den Konsul Graebe sind zu finden in:
 - a) Brief von Charles Graebe an seinen Sohn Carl Graebe, Ortsangabe unleserlich 26.11.1875 und [o.O.] 5.12.1875, SSDM 1933-80/1.
 - b) Stadtarchiv Frankfurt, Akte Sen. Suppl. 380/18.
 - c) Müller (1926), S. 62-65.
 - d) Gerber (1929), S. 72-76.

- 4) Zur Genealogie der Familie Graebe vgl. **Deutsches Geschlechterbuch 62** (1929), S. 149-169, bes. S. 166-168. Unter Graebes Vorfahren väterlicherseits befanden sich zahlreiche Professoren der ehemaligen hessisch-schaumburgischen Universität Rinteln, ferner Theologen, Juristen, Mediziner und Offiziere. Interessanterweise hatte auch schon der Großvater, Friedrich Franz Graebe (1760-1847), eine gewisse Affinität zu Abenteuern in Amerika bewiesen, da er als Offizier im amerikanischen Unabhängigkeitskampf teilgenommen hatte. Vgl. auch C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29 n,4.
- 5) Zur Biographie dieser Fürstengestalt vgl.: Petersdorff, in: ADB 43 (1898), S. 64-75.
- 6) Konsul C. Graebe an seinen Sohn, o.O. 5.12.1875, SSDM 1933-80/1. In diesem, wie in allen weiteren Briefzitat, ist die ursprüngliche Orthographie und Zeichensetzung beibehalten worden. Eigene Ergänzungen wurden durch eckige Klammern gekennzeichnet.
Zur Editionspraxis bei den brieflichen Quellen vgl. diese Arbeit, Bd.2, S. VI-VII.
- 7) Der Frankfurter Magistrat hatte Charles Graebe zunächst das Bürgerrecht in Frankfurt selbst verweigert, als bekannt wurde, daß er im amerikanischen Sezessionskrieg für die um Menschenrechte kämpfenden Schwarzen Partei nahm. Trotz des ihm entgegengebrachten Mißtrauens wollte Graebe es sich aber nicht nehmen lassen, zumindest in der erreichbaren Nähe Frankfurts zu wohnen. Deshalb ließ er sich im zwar nahen, aber zu Kurhessen gehörenden Praunheim nieder, von wo aus er Tag für Tag bequem die Stadt Frankfurt, die Zentrale der deutschen Politik und auch des deutschen Verkehrs, erreichen konnte. Vgl. hierzu: Stadtarchiv Frankfurt, Akte S 2/6184
- 8) Die Liegenschaft in der Praunheimer Untergasse umfaßte 178 Morgen mit Wohnhaus, Hinterhaus und Stall. Konsul Graebe schenkte sie 1870, nach dem Tode seiner Frau, der Gemeinde Praunheim zur Errichtung einer Anstalt für arme, arbeitsunfähige, kranke Einwohner und minderjährige Waisen (Emmeline-Graebe-Stiftung). Vgl. hierzu: Magistratsakten V 618 im Stadtarchiv Frankfurt; Müller (1926), S. 65; Ritzel (1971), S. 48-50.
- 9) Aufzeichnungen von E. Hoff (geb. Graebe), SSDM 1976-29 x,2 (Korrespondenzheft Nr. 10).
- 10) Die Familie Graebe verbrachte, wie aus Graebes Jugendbriefen hervorgeht, seitdem nur noch die Sommermonate in Praunheim.
- 11) Konsul Graebe war für die Frankfurter Stadtgeschichte keine ganz unwichtige Persönlichkeit. Seine bedeutendste diplomatische Leistung waren die zusammen mit dem Bremer Senator und späteren Reichshandelsminister Arnold Duckwitz (1802-1881) abgeschlossenen Dampfer- und Postverträge Bremens mit den Vereinigten Staaten. Vgl. Müller (1926), S. 64.
- 12) Notizen von W. Flinisch, Frankfurt 10.2.1927, SSDM 1976-29 k. Es ist nicht gelungen, nähere biographische Angaben über Wilhelm Flinisch zu ermitteln. Aus der Akte S 2/1998 im Frankfurter Stadtarchiv konnte lediglich entnommen werden, daß er der Sohn eines bekannten Frankfurter Papierfabrikanten war, der das Haus seines Vaters seinerzeit übernommen und weitergeführt hatte. Er selbst war stellvertretender Vorsitzender des Vereins Deutscher Papierfabrikanten, Frankfurter Stadtverordneter und Mitglied der Frankfurter Handelskammer.

- 13) Aufzeichnungen von E. Hoff (geb. Graebe), SSDM 1976-29 x, 2 (Korrespondenzheft Nr. 10).
- 14) Bereits in dem oben zitierten Brief des Konsuls Graebe an seinen Sohn Carl (vgl. Anm. 6) wurde angedeutet, daß Vater Graebe schon einmal verheiratet war, und zwar mit der New Yorker Bankierstochter Susan N. Morgan (1802-1837), die er 1823 in New York geehelicht hatte. Seine erste Frau, mit der der Konsul drei Kinder hatte, starb 1837 während einer Schiffsreise, die Charles Graebe mit seiner ganzen Familie nach Amerika machte. Die Kinder aus dieser ersten Ehe blieben fortan in den USA und wurden im Staate Ohio groß. Vgl. Müller (1926), S. 63; Deutsches Geschlechterbuch 62 (1929), S. 166-167. Interessanterweise haben sich in des Chemikers Nachlaß einige Briefe erhalten, die seine in den USA aufgewachsenen Halbgeschwister und deren Nachkommen an ihn richteten. Aus diesen Briefen ist auch zu entnehmen, daß Carl Graebe aus seines Vaters Erbe anscheinend über Landbesitz in den Vereinigten Staaten verfügte, vgl. L.E. Smith und andere an C. Graebe, SSDM 8826.
- 15) Elberfeld ist eine der ältesten Gewerbe- und Industriestädte Westdeutschlands. Seine Bedeutung resultierte allein aus der Textilindustrie, deren Anfänge in das 15. Jahrhundert zurückreichen. Eine der Familien, die seit Jahrhunderten zur gewerblichen bzw. industriellen Oberschicht Elberfelds gehörten, war die Familie Boeddinghaus. Zur Familiengenealogie vgl. die ausführlichen Artikel in: Deutsches Geschlechterbuch 11 (1904), S. 77-106, bes. S. 83-84; Deutsches Geschlechterbuch 83 (1935), S. 43-147, bes. S.73-77.
- 16) Eine weitere Tochter dieser Ehe, Amalie (1845-1846), starb schon als Kleinkind.
- 17) Über die Firma Boeddinghaus, die Seidenstoffe, aber auch Leinen- und Baumwollwaren herstellte - sie ging 1921 in der heute noch bestehenden "Elberfelder Textilwerke AG" auf - vgl. die Familien- und Firmengeschichte von Boeddinghaus (1903).
- 18) Emmelines ältere Schwester Bertha Boeddinghaus (1814-1891), die in Graebes Jugendbriefen stets als "Tante Aders" auftaucht, war mit dem Bankier und Teilhaber des Elberfelder Hauses "J. Brink & Co.", Alfred Aders (1809-1880), verheiratet. Adelheid Boeddinghaus (1816-1908) hatte Alexander Simons (1814-1889), Teilhaber des Hauses "Johann Simons und Erben" geheiratet, und Tekla Boeddinghaus (1819-1897), die jüngste, von Graebe "Tante Frowein" genannt, hatte in die große Fabrikantenfamilie der Froweins eingeheiratet. Über die Firma Frowein gibt es eine ausführliche Firmengeschichte, vgl. Strutz (1938). Es sei noch darauf hingewiesen, daß Lebensbilder von verschiedenen, besonders bedeutenden Mitgliedern der Familien Boeddinghaus, Aders, Frowein und Simons in diversen Bänden der Wuppertaler Biographien zu finden sind. Die genauen Verwandtschaftsverhältnisse ergeben sich aus dem Deutschen Geschlechterbuch.
- 19) Söhne von berühmten (jüdischen) Textilfabrikanten waren z.B. die Chemiker Carl Liebermann (1842-1914) und die Brüder Richard (1846-1926) und Victor Meyer (1848-1897). Borscheid (1976), S. 68, hat sich der verdienstvollen Mühe unterzogen, am Beispiel der Universität Heidelberg die Studenten, die im Zeitraum von 1853 bis 1868 dort immatrikuliert waren, einmal nach ihrer sozialen Herkunft aufzuschlüsseln. Dabei stellte er fest, daß die Studenten der Chemie und der Naturwissenschaften primär aus Kaufmanns-, Händler- und Fabrikantenfamilien, dagegen nur zu rund einem Fünftel aus Beamtenfamilien stammten, deren Söhne eher das traditionelle Studium ihres Standes,

nämlich Jura, bevorzugten. Graebe, der Sohn eines reichen Kaufmannes und Enkel eines Elberfelder Industriellen, läßt sich also widerspruchlos in dieses Bild der besonderen sozialen Zusammensetzung der Chemiestudenten einordnen.

- 20) Leider konnte über die Art des von Charles Graebe betriebenen Importhandels keinerlei Information beschafft werden. Es ist aber zu vermuten, daß er u.a. auch mit Baumwolle handelte und durch diesbezügliche Geschäftsbeziehungen mit dem Elberfelder Textilfabrikanten Johann Peter Boeddinghaus (1788-1837), seinem späteren Schwiegervater, in Kontakt kam.

- 21) Bertha Elise Graebe, *29.4.1842 in Praunheim, seit 1862 mit dem Frankfurter Kaufmann Carl Hoff, Mitinhaber der damals in Frankfurt sehr bekannten Seiden- und Manufakturwaren-Firma Gebrüder Hoff, verheiratet. Vgl. Stadtarchiv Frankfurt, Akten Sen. Suppl. 787/6.
 Anna Graebe, *13.11.1846 in Praunheim, seit 1865 mit dem Frankfurter Kaufmann Julius Benner, Mitinhaber des damals großen Luxus-Gebrauchsgüter-Geschäftes von Friedrich Böhler auf der Frankfurter Zeil, verheiratet. Vgl. Stadtarchiv Frankfurt, Akten Sen. Suppl. 780/12.
 Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß wohlhabende Kaufleute in der alten Handels- und Messestadt Frankfurt sozial sehr angesehen waren, wenn sie auch nicht zu den "ersten Kreisen" gehörten.

- 22) E. Hoff (geb. Graebe) an W. Flinsch, [o.O.] 17.2.1927, SSDM 1976-29 i.

- 23) Vgl. diese Arbeit, Kap. 12.

- 24) Die Themen, die dann dominieren, beziehen sich auf Graebes berufliches Fortkommen, Mitteilungen über Gehaltsverbesserungen und Anfragen, in welcher Form Geldwerte möglichst gewinnbringend anzulegen seien. Vgl. diese Arbeit, Kap. 9.8.2.2.a.

- 25) Emmeline Graebes Werke sind z.T. in gebundener Form erhalten, vgl. SSDM 1976-29x/2-4. Ihre Fortsetzungsromane sind in folgenden Zeitungen gedruckt worden: a) "Beethoven". Novelle von Emmeline Grahn, in: Didaskalia, Blätter für Geist, Gemüth und Publicität, 20.2.1867 - 23.3.1867. b) "Emma". 1869 veröffentlicht in der Stuttgarter Zeitung genaueres Erscheinungsdatum wurde nicht ermittelt. c) "Theodor". Eine Erzählung dem wirklichen Leben entnommen, in: Badische Landeszeitung, 11.2.1870 - 5.4.1870. d) Weiter sind in den SSDM an Manuskripten erhalten: "Turandot". Nach dem Drama von Schiller als Oper bearbeitet; "Maria". Dramatisches Bild aus der französischen Revolution; "Der Abencerrage". Schauspiel in zwei Aufzügen; ferner Kladden mit Gedichten, Kinderliedern und Aphorismen. Teilweise bemühte Emmeline Graebe ihren Sohn, wenn es darum ging, ihre Werke zur Veröffentlichung zu bringen. Zu diesem Zwecke nahm Graebe in seiner Leipziger Zeit Kontakte zu dem Feuilletonist und Schriftsteller Paul Lindau (1839-1919) auf, ebenso zu der Frauenrechtlerin Luise Otto-Peters (1819-1895), die 1849 die erste deutsche Frauenzeitung und 1865 den "Allgemeinen deutschen Frauenverein" gegründet hatte, und auch zu dem Verleger Moritz Schäfer, dem Begründer der Zeitschrift "Neue Bahnen", vgl. z.B. C. Graebe an die Mutter, Leipzig 26.11.1869, SSDM 1933-78/14.

- 26) Das Ehepaar Graebe lebte in späteren Jahren getrennt. Grund dafür war – so wenigstens die Darstellung Elises – die Krankheit der Mutter, die keinen Lärm vertragen konnte und deshalb aus dem Graebeschen Haus in der vielbefahrenen, lauten Ulmenstraße in das inmitten eines großen Gartens gelegene Haus einer Familie Breul umzog, wo sie im ersten Stock drei Zimmer bewohnte. Vgl. hierzu a) Aufzeichnungen von E. Hoff (geb. Graebe), SSDM 1976–29x,2 (Korrespondenzheft Nr. 10). b) E. Hoff (geb. Graebe) an W. Flinsch, [o.O.] 17.2.1927, SSDM 1976–29i.
- 27) Notizen von W. Flinsch, Frankfurt 11.2.1927, SSDM 1976–29k.
- 28) Graebes Depressivität, der er im Winter 1875/76 so sehr zum Opfer fiel, daß er in einer Nervenheilanstalt Zuflucht suchen mußte (vgl. Kap. 11.1.), Klang schon in manchen Jugendbriefen an, vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 15.1.1861, SSDM 1933–78/16 und Berlin 15.7.1866, SSDM 1933–78/11.
- 29) **Fischer (1922)**, S. 134–135. Diese Aussage Fischers scheint glaubhaft, da auch Graebes Jugendbriefe eine gesunde Portion Humor verraten. Graebe verehrte seinen berühmten Kollegen Fischer sehr und war tief betroffen, als er von dessen Tode erfuhr. Vgl. auch den Briefwechsel zwischen Graebe und Fischer, diese Arbeit, Bd.2, S. 485–520.
- 30) In mehreren Jugendbriefen Graebes wird erwähnt, daß er Chemikalien und Gerätschaften bei einschlägigen Firmen bestellte, die Rechnungen aber nicht selbst beglich, sondern an die Eltern senden ließ: "Ich habe bei Löhmer in Frankfurt 10 $\frac{1}{2}$ essigsäures Natron bestellt und ihnen geschrieben, Euch die Rechnung zu schicken, da dieselbe durch Postnahme sich vertheuert hätte.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Marburg Juli 1862, SSDM 1933–78/17. Für die Zeit, in der Graebe Chemie studierte, konnten leider keine genauen Zahlen über die aufzubringenden Studienkosten beschafft werden. Solche Angaben gibt es aber für die Zeit kurz vor dem Ersten Weltkrieg, vgl. **Schütt (1973)**, S. 287, wo es heißt, daß ein rund zehensemestriges Chemiestudium einschließlich Prüfungsgebühren etwa 10 000 Mark gekostet habe.
- 31) Wenn ein Universitätswechsel vorgenommen wurde, bedeutete das für einen Chemiestudenten, mitsamt seiner ganzen, teilweise sehr zerbrechlichen Laborausrüstung umziehen zu müssen. Nicht ohne Grund war Graebe also froh, daß er nach seiner Übersiedlung nach Heidelberg sagen konnte: "Meine Glas-sachen sind, mit Ausnahme eines Stückes, heil hier angelangt", vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 8.1.1861, SSDM 1933–78/16.
- 32) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 16.6.1861, SSDM 1933–78/16.
- 33) Graebes Mitschüler und Freund Wilhelm Flinsch hat nach Graebes Tod "Einige Bemerkungen zur Biographie Karl Graebes" zusammengestellt, vgl. SSDM 1976–29k. Dort findet sich u.a. auch eine namentliche Liste all derer, die auf der "Abel- & Simon'schen Lehr- und Erziehungsanstalt" mit Graebe in eine Klasse gingen.
- 34) Vgl. Notizen von W. Flinsch, Frankfurt 8.2.1927, SSDM 1976–29k.
- 35) Vgl. Notizen von W. Flinsch, Frankfurt 8.2.1927, SSDM 1976–29k.

- 36) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4.
- 37) Die Höhere Gewerbeschule war eine Gründung der Frankfurter Polytechnischen Gesellschaft und wurde 1852 eröffnet. Der Lehrplan stellte recht hohe Anforderungen: In den 34 Wochenstunden der Unterklasse lag das Hauptgewicht auf den Grundlagen von Mathematik, Physik sowie dem Zeichenunterricht. In der Oberklasse mit der gleichen Wochenstundenzahl kam Statik, Mechanik, Maschinenlehre, Technologie, Mineralogie und Konstruktionslehre hinzu. Seit 1853 hatte man in den Lehrplan auch noch Französisch, kaufmännische Buchführung und Geschichte als neue Fächer aufgenommen. Vgl. **Lerner (1966)** S. 168 ff. und S. 197 ff.
- 38) **Lerner (1966)**, S. 199.
- 39) Die Tatsache, daß Graebe kein Maturum besaß, sollte im Zusammenhang mit seiner Habilitation noch Anlaß zu einigen Schwierigkeiten geben (vgl. Kap. 10), wenn sie auch einer Promotion in Heidelberg nicht im Wege stand. Um 1900 hatte die deutsche chemische Industrie übrigens eine breitangelegte Kampagne gegen eine nicht auf der Grundlage des Abiturs aufbauende Chemikerausbildung begonnen. Dieser Vorstoß hatte Erfolg, denn der Anteil der Abiturienten unter den deutschen Chemiestudenten konnte von 55% im Jahre 1898 auf 75% im Jahre 1906 heraufgedrückt werden. Vgl. hierzu **Borscheid (1976)**, S. 168.

2. Maschinenbaustudium bei Ferdinand Redtenbacher in Karlsruhe (Herbst 1858 – Herbst 1860)

- 1) **Lerner (1966)**, S. 201.
- 2) Die Tatsache, daß Graebe schon im Januar 1858 nach Karlsruhe gegangen war, ergibt sich aus seinen Briefen an die Eltern. Die Vermutung, daß er die Zeit vom Januar 1858 bis zum Semesterbeginn im Herbst tatsächlich nutzte, um an Vorbereitungskursen teilzunehmen, war anhand der Akten des Generallandesarchivs Karlsruhe allerdings nicht zu bestätigen.
- 3) Seit 1885 führt das Karlsruher Polytechnikum den Namen "Technische Hochschule", vgl. **Festgabe (1892)**, S. XI.
- 4) Zur Idee und Ausstrahlung der 1794, mitten in den Wirren der Französischen Revolution gegründeten Ecole Polytechnique auf die Gründungskonzeption Technischer Hochschulen in Deutschland, vgl. **Manegold (1970)**, S. 18-22. Antrieb und Basis der Ecole Polytechnique war die öffentlich ausgesprochene Absicht, Wissenschaft für militärische Aufgaben einzuspannen. Mathematik und Physik wurden Grundpfeiler der Ingenieurausbildung, in der Vorlesungen mit praktischen Übungen wechselten. Mit der engen methodischen Verbindung von Theorie und Praxis und der Ausrichtung auf militärische und ökonomische Verwertbarkeit wissenschaftlicher Ergebnisse war eine neue Ausbildungsform gefunden worden, die von der auf schnelle Industrialisierung bedachten staatlichen Gewerbepolitik Preußens und Süddeutschlands be-
wußt übernommen und gefördert wurde.
- 5) Zur Geschichte der Polytechnischen Schule in Karlsruhe vgl. **Festgabe (1892)**, S. IX-XIX, S. 267-289; **Manegold (1970)**, S. 39 f.

- 6) Jede dieser Fachabteilungen besaß einen eigenen Vorstand: im Falle der chemisch-technischen Schule war es seit 1851 der Chemiker Carl Weltzien (1813-1870), im Falle der mechanisch-technischen Schule seit 1847 der Maschinenbauer Ferdinand Redtenbacher (1809-1863). Auf beide wird im folgenden noch zurückzukommen sein.
- 7) Als Aufnahmebedingung für den zwei Jahre dauernden Kurs an der Maschinenbauschule wurde der erfolgreiche Abschluß der aus zwei mathematischen Klassen bestehenden "allgemeinen Vorbereitungsschule" des Karlsruher Polytechnikums bzw. gleichwertige Kenntnisse verlangt. Die Studenten mußten mindestens 17 Jahre alt sein. Vgl. **Festgabe** (1892), S. X, S. XLVIIf.
- 8) Die Anziehungskraft des Polytechnikums in Karlsruhe spiegelt sich in der Entwicklung der Studentenzahlen. Die statistischen Angaben, die **Manegold** (1970), S. 320 ff. gibt, finden sich in einem Brief Graebes bestätigt, in dem es heißt: "Das Schülerverzeichnis des Polytechnikums wird bald erscheinen, so viel ich bis jetzt weiss, wird die Polytechnische Schule von 770 Eleven besucht.", vgl. C. Graebe an die Eltern, [o.O.], [o.D.], SSDM 1933-78/7. Im Studienjahr 1859/60 waren es über 800 Studenten, vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 7.12.1859, SSDM 1933-78/8.
- 9) Redtenbacher war allgemein bemüht, eine enge Verbindung von technischer und humanistischer Bildung herzustellen. "Meine Bestrebungen richten sich nicht allein auf die wissenschaftliche Theorie der Maschine, mir liegt die Cultur des industriellen Publicums am Herzen", vgl. **Redtenbacher** (1879), S. 33.
- 10) In diesen, in den Sondersammlungen des Deutschen Museums aufbewahrten Briefen, die wegen ihres privaten Charakters nicht im zweiten Band dieser Arbeit abgedruckt wurden, berichtet Graebe getreulich über sein alltägliches Studentenleben (z.B. über Freunde, seine Wirtin, Burschenschafts-Veranstaltungen), seine Freizeitbeschäftigungen (z.B. Schlittschuhlaufen, Besuchen von Theater- und Opernaufführungen, Bällen und Tanzkränzen, Turnen) und Interessen (z.B. an Literatur, Museumsbesuchen usw.). Obwohl diese Briefe viele persönliche Mitteilungen enthalten, geben sie doch ein gutes Persönlichkeitsbild des jugendlichen Graebe und einen kulturgeschichtlich interessanten Eindruck der ihn prägenden Zeitumstände.
- 11) C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 10.10.1859, SSDM 1933-78/8.
C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 13.1.1859 [1860 ?], SSDM 1933-78/8.
- 12) **Redtenbacher** (1879), S. 82.
- 13) Der Vorstellung von der "Bildungs- und Kulturaufgabe" der polytechnischen Schulen entsprach es, daß in Karlsruhe und später auch in Zürich ein weiterer Kreis von "Bildungsfächern" angeboten wurde. Um dem engen Spezialistentum durch eine breite und umfassende Ausbildung entgegenzuwirken, wurden nach dem Vorbild der Polytechnika von Karlsruhe und Zürich verstärkt auch an allen übrigen deutschen Lehranstalten dieses Typs humanistische, staats- und wirtschaftswissenschaftliche Fächer angegliedert. Über die Art der "Allgemein bildenden Unterrichtsgegenstände" vgl. **Festgabe** (1892), S. XIII-XIX. Siehe auch **Manegold** (1970), S. 56 ff.
- 14) Da Graebe der Meinung war, daß fachliche Details seines Ausbildungsganges die Eltern doch nicht interessierten, sind seine Briefe bezüglich dessen, was er in seinem Maschinenbaustudium im einzelnen trieb, nicht sehr ergiebig: "Von den letzten Wochen habe ich Euch viel mitzuteilen. Es bezieht sich dies eigentlich nur auf mein Vergnügen, so dass es fast aussieht als

ob ich nur an dieses dächte. Dies ist nicht der Fall, denn von meinen Arbeiten kann ich wenig schreiben, weil sie ihren gewöhnlichen Gang ruhig fortgehen, und weil Mittheilungen über das Vorgetragene Euch doch nicht interessiren können", rechtfertigte er sich, vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 6.2.1859, SSDM 1933-78/8. Nur gelegentlich finden sich Äußerungen wie diese: "Ich habe mein Wasserrad fertig gezeichnet und nun eine Turbine angefangen zu construiren.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 29.1.1860, SSDM 1933-78/9.

- 15) Graebe berichtet von 260 bis 300 Hörern, einer erstaunlich großen Zahl also, vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 7.11.1858, SSDM 1933-78/7. Bemerkungen über die Literaturgeschichte-Vorlesung finden sich auch in den Briefen an die Eltern vom 23.1.1858, 30.9.1858, 19.10.1858, 7.11.1858, 24.2.1859, 10.10.1859, 29.1.1860, vgl. SSDM 1933-78/7-9.
- 16) Zu Graebes literarischen Interessen vgl. Kap. 12.
- 17) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 10.10.1859, SSDM 1933-78/8. Und an anderer Stelle: "Bei Schrödter zeichne ich noch fortwährend Ornamente. Ich wollte erst nach Ostern Landschaften anfangen. Er war aber der Meinung, dass es besser wäre mit dem Angefangenen noch weiter fortzufahren. Sie machen mir auch jetzt sehr viel Freude und ich finde jetzt an Ornamenten vieles Schöne, was ich früher immer übersehen habe", vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 24.5.1860, SSDM 1933-78/9.
- 18) C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 30.9.1858, SSDM 1933-78/7. Die Auflistung der hier zitierten Vorlesungen stimmt genau mit den im Jahreszeugnis über das Studienjahr 1858/59 aufgeführten Kursen und Vorlesungen überein, vgl. Abb. 9a. Über die im Studienjahr 1859/60 belegten Vorlesungen gibt ein Brief an die Eltern vom 10.10.1859, SSDM 1933-78/8, Aufschluß, vgl. Abb. 9b.
- 19) **Festgabe (1892)**, S. X.
- 20) Einzelheiten über Eisenlohrs sehr amüsanten Physik-Vorlesungen berichtete Graebe in den Briefen an die Eltern vom 23.1.1858 und vom 19.10.1858 (beide SSDM 1933-78/7). Eisenlohr war dafür bekannt, daß er seinen Studenten zwar den zeitgenössischen Wissensstand in der Physik vermittelte, sie aber nicht - wie Liebig es für die Chemie propagierte - zu selbständigem Arbeiten und Forschen anregte und ermunterte.
- 21) C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 18.5.1859, SSDM 1933-78/8.
- 22) Von einer Schwarzwald-Exkursion mit Prof. Sandberger berichtete Graebe in den Briefen an die Eltern vom 27.4.1858 (SSDM 1933-78/7), vom 24.5.1860 und vom 6.6.1860 (beide SSDM 1933-78/9). Von einer Exkursion ins badische Oberland ist in einem Brief vom 19.6.1859 (SSDM 1933-78/8) die Rede. Auch mit Christian Wiener (1826-1896), dem Professor für Geodäsie, ging Graebe auf Exkursion und übte sich dabei in der gerade aufkommenden Katastervermessung: "Vergangenen Montag und Dienstag verbrachte ich in Söllingen ..., wo wir mit Prof. Wiener eine Messtischaufnahme machten. Drei oder vier Leute zusammen nehmen ein Stück Land auf, indem Fläche und Weg und Bäume genau aufgezeichnet werden. Die Zeichnung, die unsere Partie gemacht hat, werde ich ausführen.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 24.6.1860, SSDM 1933-78/9.

- 23) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 17.3.1860, SSDM 1933-78/9. Von einer weiteren Exkursion mit Seubert ist in einem Brief an die Eltern vom 10.7.1860 (SSDM 1933-78/9) die Rede. Da es in Deutschland bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts im wesentlichen nur größere Betriebe gab, die **anorganisch-chemische** Produkte herstellten (vgl. Kap. 6), kann die Rübenzuckerindustrie, die im Jahre 1802 durch den Marggraf-Schüler Franz Carl Achard (1753-1821) ins Leben gerufen wurde, wegen der Verwertung der Abfallstoffe zu Essig und Alkohol als erster bedeutender Zweig der **organisch-chemischen** Industrie gelten. Von der Rübenzuckerindustrie gingen wichtige Anregungen für den Maschinen- und Apparatebau im organisch-chemischen Produktionsbereich aus (z.B. Konstruktion von Filterpressen, Diffusionsbatterien usw.). Im Gegensatz zur Farbstoffindustrie, die um 1870 die Zuckerfabrikation an Größe und Bedeutung zu überflügeln begann, blieb die wissenschaftliche Fundierung der Rübenzuckerindustrie aber recht schwach, vgl. **Welsch (1965)**. Vgl. auch die Briefe Graebes an C. Glaser, Königsberg 1.12.1871, SSDM 1976-29v (8), diese Arbeit, Bd.2, S. 319 und an C. Liebermann, Königsberg 19.12.1871, SSDM 1933-81/3 (2), diese Arbeit, Bd.2, S. 203, aus denen hervorgeht, daß Graebe seine in Karlsruhe erworbenen Kenntnisse der Rübenzuckerfabrikation später durchaus nutzbringend anwenden konnte.
- 24) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 17.3.1860, SSDM 1933-78/9. Der Bergbau in Wiesloch bei Heidelberg ging bis ins 8. Jh. zurück und diente zunächst der Gewinnung von silberhaltigem Bleiglanz (PbS). Im 15.-18. Jh. wurde auch Zinkspat ($ZnCO_3$) zur Messing- und Bronzeerzeugung gefördert. Die Gewinnung von $ZnCO_3$ und ZnS zur Darstellung von **metallischem** Zink datierte erst aus dem 19. Jh.. Die in Wiesloch geschürften Erze wurden in der um die Jahrhundertmitte (ca. 1850) gebauten Zinkhütte auf dem Jungbusch in Mannheim verhüttet. Obwohl der Bergbau außerordentlich florierete, wurde die Mannheimer Zinkhütte 1857 verkauft, interessanterweise an Friedrich Engelhorn (1821-1902), den Mitbegründer der BASF, der dort 1861 die Fabrikation von Anilin und Fuchsin aufnahm. In den Gebäuden der ehemaligen Hüttenanlage führte Graebe dann zusammen mit Heinrich Caro (1834-1910) die ersten Versuche zur technischen Alizarinsynthese durch. Vgl. **Schmidt (1880)**.
- 25) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 17.3.1860, SSDM 1933-78/9.
- 26) C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 23.2.1859, SSDM 1933-78/8. Der anschauliche Unterricht zahlte sich aus, so daß Graebe im Juni 1859 schreiben konnte: "Wenn ich jetzt eine Fabrik betrachte, so sehe ich Vieles doch mit anderen Augen an, wie früher.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 19.6.1859, SSDM 1933-78/8.

2.1. Studentenleben

- 27) In den noch etwas kindlichen Briefen an die Eltern gibt Graebe folgende Beschreibung seiner Studentenbude: "Mein Zimmer gefällt mir recht gut. Es ist Alles hübsch und reinlich. Ich habe einen Schrank, einen Pult, zwei Tische, ein Sopha, eine Comode, ein Bett, einen Waschtisch und vier Stühle, ferner einen schönen Spiegel.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 29.9.1858, SSDM 1933-78/7.

- 28) C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 1.11.1858, SSDM 1933-78/7. In diesem Zitat wird darauf angespielt, daß jeder, der sich zum Besuch einer Fachklasse am Karlsruher Polytechnikum eingeschrieben hatte, pro Studienjahr ein Schulgeld in Höhe von 66 Gulden zahlen mußte, wobei von denen, die in einem schuleigenen Laboratorium arbeiten wollten, noch zusätzliche Beträge erhoben wurden, vgl. **Festgabe (1892)**, S. XIII. Die Studiengelder, die die Studenten zu entrichten hatten, gingen allerdings in den Besitz der Anstalt über und nicht, wie an Universitäten, in den der einzelnen Professoren, vgl. **Festgabe (1892)**, S. XII f.

- 29) C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 23.2.1859, SSDM 1933-78/8.

- 30) C. Graebe an die Eltern, [o.O.], [o.D.], SSDM 1933-78/7.

- 31) Graebe genoß es ganz offensichtlich, sich in den Briefen an seine Eltern der typischen Studentensprache zu bedienen: "Gestern Abend war ich auf der Kneipe einiger Polytechniker, meist Preußen, die sich zusammen gethan haben und wöchentlich einmal kneipen und Sonntag meist zusammen spritzen (Ausflüge machen).", vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 23.1.1858, SSDM 1933-78/7. Hier ein Auszug aus einem Brief, in dem Graebe den Eltern über das ihn faszinierende studentische Brauchtum berichtete: "Am Freitag war ich auf dem Antrittscommers der Teutonen. Gewöhnlich dauern die Comersse die Nacht durch; dies war aber diesmal nicht der Fall, da sie keine Erlaubniss erhielten über die Polizeistunde zusammen zu bleiben. ... Am Anfang des Commers wurde der sogenannte Landesvater abgehalten, welchen ich auch mitmachte. Die drei Chargirten & ein Bursch ziehen grosse Fechthandschuhe an, binden breite Scherpen um, nehmen ein Glas in die rechte & den Schläger in die linke Hand, trinken das Glas aus, schlagen die Schläger aneinander & stecken dann ihre Servise oder Mützen dran. Während der ganzen Handlung singen bald sie, bald der ganze Chor Lieder, die sich auf die Freiheit beziehen & durch welche sie sich versprechen die Freiheit zu lieben zu schützen. Nachher treten sie hinter zwei andere Paare, reichen diesen die Schläger. Letztere wiederholen ganz dasselbe. In dieser Weise wird die Sache fortgesetzt. Sind sie durchgekommen, so wechseln die vier Präses die mit Mützen gespickten Schläger & setzen Jedem seine Mütze wieder auf, wobei ein Lied gesungen wird, dessen Inhalt ist, dass Alle, die den Landesvater mitgemacht haben, einig sein wollen", vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 7.11.1858, SSDM 1933-78/7.

- 32) "Die Teutonen scheinen zu erwarten, daß ich mich in ihre Verbindung aufnehmen lasse; sie laden mich noch immer zu ihren Kneipen ein & wenn ich gerade eingeladen bin & nicht hingehge, werde ich von Allen gefragt, warum ich nicht gekommen wäre.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 19.10.1858, SSDM 1933-78/7.

- 33) Graebe wurde am 11.6.1860 in das Amt des Drittachargierten, d.h. des Kassierers, gewählt. Vgl. auch C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 24.6.1860, SSDM 1933-78/9.
- 34) Graebe an die Eltern, Karlsruhe 10./12.10.1859, SSDM 1933-78/8. Im gleichen Sinne äußerte sich Graebe auch gegenüber seinem Freund Wilhelm Flinsch, vgl. C. Graebe an W. Flinsch, Karlsruhe 12.10.1859, SSDM 1976-29p/1.
- 35) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 28.6.1863, SSDM 1933-78/19.
- 36) C. Graebe an W. Flinsch, Karlsruhe 18.5.1860, SSDM 1976-29p/2.

2.2. Ein Aufbaustudium wird geplant

- 37) C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 23.10.1859, SSDM 1933-78/8. Mit der Bemerkung, daß die Chemie in Karlsruhe "nicht besonders" sei, sind die von Carl Weltzien angebotenen Lehrveranstaltungen gemeint. Dieses Urteil dürfte nicht Graebes eigenen Erfahrungen entsprungen sein, da er Weltziens Chemievorlesungen, die sich mit denen für die Maschinenbauer überschneiden, nicht besuchen konnte, vgl. C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4. Sein ernsthaftes Interesse an der Chemie ist dokumentiert durch die Tatsache, daß er sich zu Weihnachten 1859 den anorganischen Teil von Henri Victor Regnaults (1810-1878) und Adolph Streckers (1822-1871) "Kurzem Lehrbuch der Chemie" wünschte, vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 7.12.1859, SSDM 1933-78/8.
- 38) **Liebig (1840)**, S. 39-40.
- 39) Notizen von W. Flinsch, Frankfurt 10.2.1927, SSDM 1976-29k.
- 40) Zur Geschichte der chemisch-technischen Schule am Karlsruher Polytechnikum vgl. **Festgabe (1892)**, S. LXVIII-LXXV, S. 333-373.
- 41) Großherzogliche Badische polytechnische Schule zu Karlsruhe, Studienjahr 1851/52, Aufnahmebedingungen und Lehrgegenstände S. 7. Interessanterweise wurde von den Schülern der chemisch-technischen Schule des Karlsruher Polytechnikums eine geringere Vorbildung verlangt als für das Studium der anderen, traditionellen Fächer: Während man zum Eintritt in die übrigen Schulen den Nachweis der mathematischen "Vorbereitungsschule" oder gleichwertiger Kenntnisse erbringen mußte, sah Weltzien als einziger von dieser Vorbedingung ab.
- 42) Zur Entwicklung der Studentenzahlen an der chemisch-technischen Schule des Karlsruher Polytechnikums vgl. **Borscheid (1976)**, S. 55 f.
- 43) Zum Kampf der Technischen Hochschulen um das Promotionsrecht vgl. **Manegold (1970)**, S. 249-305.

3. Chemiestudium bei Robert Bunsen in Heidelberg (Herbst 1860 – Frühjahr 1862)

- 1) Graebes Immatrikulation in Heidelberg ist ausgewiesen durch **Toepke/Hintzelmann (1907)**, S. 397 (Nr. 244).
- 2) In der Arbeit von **Curtius/Rissom (1908)**, S. 7 ff. finden sich ausführliche Beschreibungen der Gegebenheiten im Heidelberger Universitätslaboratorium sowie genaue Angaben über die Höhe der Unterhaltungs- und Betriebskosten.
- 3) Bei **Borscheid (1976)**, S. 67 f., ist ein eindrucksvolles Diagramm abgebildet, das deutlich zeigt, wie die Zahl der Neu-Immatrikulierten im Fache Chemie an der Universität Heidelberg kurz nach 1850 übergangslos in die Höhe schnellte. Borscheid konnte auch nachweisen, daß sich im gleichen Zeitraum der prozentuale Anteil an Chemiestudenten, bezogen auf die Gesamtzahl der Neu-Immatrikulierten, signifikant erhöhte, ein deutliches Zeichen dafür, daß die Bevölkerung auf die wachsende Propaganda, die von den Vertretern der neuen Chemie ausging, reagierte. Auch Graebe spricht in seinen Briefen an die Eltern über die auffallend hohe Zuwachsrate unter den Chemiestudenten in Heidelberg, vgl. Graebe an die Eltern, Heidelberg 28.10.1863, SSDM 1933-78/19.
- 4) Bunsen richtete sofort nach der Übernahme des Heidelberger Lehrstuhles (1852) ein chemisches Praktikum für "Studierende und wissenschaftlich Tätige" ein. Allein in seinem Universitätslaboratorium arbeiteten durchschnittlich zwischen 55 und 65 Praktikanten pro Semester und er bildete innerhalb der 32 Jahre, die er in Heidelberg lehrte, 3450 Praktikanten aus, darunter viele Ausländer. Die berühmtesten Schüler Bunsens sind bei **Danzer (1972)**, S. 83-87, namentlich genannt. Hier soll nur erwähnt werden, daß Graebe während seiner Heidelberger Studienzeit Kontakte zu etlichen Kommilitonen schließen konnte, die später bedeutende Chemiker wurden: "Ich verkehrte viel mit zwei Frankfurtern, mit Carl Diehl, der unter Bunsens Leitung das Atomgewicht des Lithiums bestimmte, und Georg Fischer, der später im Kolbeschen Laboratorium seine Untersuchung über p-Nitrobenzoesäure ausführte. Im regen Verkehr stand ich mit Otto Olshausen, der später Assistent von Hofmann wurde, sowie mit Max Berend, der bei Baeyer über Acetylen arbeitete und bei Leipzig eine chemische Fabrik gegründet hat. Aus der Heidelberger Zeit stammte auch meine Freundschaft mit Ladenburg, Horstmann und Wichelhaus.", vgl. C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4. Im Hinblick auf Graebes akademische Karriere sind besonders hervorzuheben die Kontakte mit den drei zuletzt genannten Chemikern, die allesamt als chemiehistorisch bedeutsame Hochschullehrer in die Geschichte eingingen: Albert Ladenburg (1842-1911) als Alkaloidchemiker und Chemiehistoriker, August Horstmann (1842-1929) als Physikochemiker und Thermodynamiker, Hermann Wichelhaus (1842-1927) als Professor für chemische Technologie und Mitbegründer der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Mit allen dreien stand Graebe in brieflichem Kontakt, vgl.:
 - a) A. Ladenburg an C. Graebe, Breslau 7.3.1908, SSDM 8782.
 - b) A. Horstmann an C. Graebe, Heidelberg 26.11.1915, SSDM 8770/1 und Heidelberg 13.12.1921, SSDM 8770/2.
 - c) C. Graebe an H. Wichelhaus, Frankfurt 27.6.1911, StPK Berlin, Sammlung Darmstaedter G 2 1868 (6), sowie H. Wichelhaus an C. Graebe, Berlin 30.3.1920, SSDM 8857.

Vgl. Kap. 5, Anm. 3.

- 5) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4.
- 6) Nicht zufällig wünschte sich Graebe zu Weihnachten zwei Standardwerke für den Gebrauch im analytischen Praktikum: Carl Remigius Fresenius' (1818-1897) "Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse" und Heinrich Wills (1812-1890) "Tafeln zur qualitativen Analyse", vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 2.12.1860, SSDM 1933-78/9.
- 7) Diese Einschränkung soll Bunsens Bedeutung und seine Leistungen nicht schmälern. Ohne jeden Zweifel lieferte er sehr wichtige Beiträge zur Entwicklung der Labortechnik - er erfand den Bunsenbrenner (1853), verbesserte das Spektroskop (1859), entwickelte das Bunsensche Kohle-Zink-Element (1840), die Wasserstrahlpumpe (1868), verschiedene Kalorimeter usw.. Er trug bei zur Entwicklung der Hüttentechnik, der Metallurgie von Leichtmetallen, zur Aufklärung photochemischer Reaktionen und anderer technischer Probleme. Schon aus dieser kurzen Aufzählung wird aber deutlich, daß Bunsens Forschungen immer einem praktischen Zweck dienten. Vgl. **Partington (1964)**, S. 281-293.
- 8) Vgl. **Fuchs (1930)**, S. 84f.
- 9) Vgl. **Rheinboldt (1950)**, S. 227 f.
- 10) Eine kurze Inhaltsangabe der jeweiligen Vorlesungsstunden findet sich bei **Curtius/Rissom (1908)**, S. 18-22.
- 11) Vgl. Graebes Mitschrift der Bunsenschen Experimentalvorlesung, SSDM 1933-57. Nicht alle der von Graebe als Student angefertigten Vorlesungsmitschriften sind erhalten. Wir wissen aber, daß er seine Aufzeichnungen zu regelrechten kleinen Büchern auszuarbeiten pflegte, von denen einige, insbesondere solche aus der Karlsruher Studienzeit, in den SSDM aufbewahrt werden. Vgl. auch die Briefe von C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 23.1.1858 und 30.9.1858 (beide SSDM 1933-78/7) und Karlsruhe 10.1.1859, SSDM 1933-78/8.
- 12) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 24.2.1861, SSDM 1933-78/16. In diesem Zitat wird auf die Entdeckung der Spektralanalyse Bezug genommen, die Bunsen zusammen mit dem Physiker Gustav Kirchhoff (1824-1887) im Jahre 1859 bei der Untersuchung der von verschiedenen Salzen hervorgerufenen Flammenfärbungen gelang. Diese Entdeckung ermöglichte nicht nur eine bis dahin ungeahnte Empfindlichkeit im Nachweis einzelner Elemente, sondern offenbarte auch die chemische Zusammensetzung der Sonne und selbstleuchtender Gestirne, vgl. **Danzer (1969/1970)**.
- 13) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 9.2.1862, SSDM 1933-78/17.
- 14) Vgl. **Bodenstein (1936)**, S. 194 ff.
- 15) Alle zusätzlichen, d.h. nicht von Bunsen selbst angekündigten Vorlesungen und Praktika, mußten die Dozenten also außerhalb des Universitätsinstitutes abhalten. Welche Schwierigkeiten finanzieller Art den Betreibern solcher Privatlaboratorien entgegenstanden, wird in folgendem Brief des nachmaligen Graebe-Nachfolgers auf dem Königsberger Lehrstuhl, Wilhelm Lossen, deutlich, der seinerzeit selber einer von denen war, die in Küchen oder hergerichteten Wohnräumen ein Unterrichtslaboratorium eröffnet hatten: "Es wird immer schwieriger, ein Privatlaboratorium zu unterhalten, die Kosten sind seit der Zeit, in welcher ich mich hier niederließ, ganz erheblich gestiegen. Wohnungen sind theuer, der Arbeitslohn hoch, für Apparate und

Präparate bezahlen wir im allgemeinen viel mehr als vor einer Reihe von Jahren. Die badische Regierung gewährt mir seit einigen Jahren einen Zuschuß, theils unter dem Titel der Renumeration für die Vorlesung über organische Chemie, theils als Beitrag zur Lokalmiethe; beides zusammen genommen beträgt 2100 Mark pro Jahr. Obwohl ich mein Laboratorium sparsam führe, viele Präparate machen muß, welche andere Leute bei Kahlbaum kaufen, reicht der Staatszuschuß nicht aus zur Bestreitung der Kosten, da ich sowohl die Lokalmiethe als alle Bedürfnisse, Diener cet. at. bestreiten muß. Mir bleibt für meine Arbeit nicht einmal das ungeschmälernte Honorar der Zuhörer und Praktikanten; ich muß auch dieses noch zum Theil zur Deckung der Kosten verwenden. Das Honorar ist aber eine sehr unsichere Einnahme; in einzelnen Semestern betrug dasselbe mehr als der ganze Staatszuschuß, in andern sind es einige Hundert Mark. Dauernd wird jedenfalls ein in der letzten Zeit bemerklicher nicht unerheblicher Ausfall sein, der dadurch entsteht, daß die früher meist bei mir arbeitenden Pharmaceuten durchweg zu Bornträger gehen, seitdem dieser zu ihrem Examiner ernannt ist. Der Unterricht von Medicinen und Pharmaceuten ist für mich gewiß nicht die interessanteste Beschäftigung, sie tragen aber zu den Kosten des Ganzen bei, sie gestatten mir, eine größere Lehrthätigkeit aufzuweisen; ich glaube, wenn Herr Dr. Böttiger hierher kommen sollte mit der Absicht, nur sogenannte vorgerücktere Schüler zu nehmen, Praktikanten, die sich an seinen eigenen Arbeiten betheiligen, so würde er sich sehr täuschen. Solche Schüler werden immer seltener, gehen meist nach 1 oder 2 Semestern wieder weg. Es ist das ja ganz natürlich, da rings um Heidelberg herum in nächster Nähe sich eine Reihe von Universitätslaboratorien befindet, die ungleich größere Erleichterung und allein schon durch das Zusammenarbeiten mit einer größeren Anzahl gleich strebender und beschäftigter Commilitonen ungleich größere Anregung bieten, als ein kleines Privatlaboratorium, in welchem vieles, was sonst fast unentbehrlich scheint, mangelt. Alles in allem, wenn Herr Dr. B. nicht über Mittel verfügt, die es ihm nicht nur gleichgültig erscheinen lassen, ob er aus seiner Thätigkeit einen pekuniären Vortheil zieht, sondern es ihm überdies gestatten, unter Umständen noch Zuschüsse aus eigener Tasche zu machen, so kann er sich durch Einrichtung eines Privatlaboratoriums in Verlegenheiten stürzen, welche von nachtheiligstem Einfluß auf ein freudiges und erfolgreiches wissenschaftliches Weiterarbeiten sind.", vgl. W. Lossen an A. Kekulé, Heidelberg 22.3.1877, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.

16) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4.

17) Bunsen war überzeugt, durch Einwirkung von Zink auf Kakodylchlorid das freie, stabile "Radikal" $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ isoliert zu haben, das stets als unveränderte Gruppe von Atomen auftreten und sich in allen Reaktionen "wie ein Element" verhalten sollte. Die Unsicherheit des Atom- und Molekülbegriffs und teilweise falsche Zahlenwerte für die Atomgewichte ließen ihn übersehen, daß er in Wirklichkeit das Dimere $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ in den Händen hatte. Jedenfalls stellte die vermeintliche Isolierung des ersten echten organischen "Radikals" damals eine wissenschaftliche Sensation ersten Ranges dar: Nachdem Berzelius selbst vergeblich versucht hatte, organische Radikale elektrochemisch abzuscheiden, schien Bunsens Ergebnis endlich die experimentelle Bestätigung der dualistischen Radikaltheorie zu liefern, die besagte, daß sich die organischen Verbindungen wie die anorganischen aus dipolaren Bestandteilen zusammensetzten, wobei das "Radikal" den positiven, das "Oxid" den negativen Teil der organischen Verbindung darstellen sollte. Vgl. hierzu Russell (1971), S. 25-27 und S. 31-34.

- 18) Sichtbares Zeichen dafür, daß Bunsen sich von der Theoriediskussion seiner Zeit völlig zurückgezogen hatte, ist die Tatsache, daß er zeitlebens die Nomenklatur und Formelschreibweise von Berzelius benutzte, auch dann noch, als diese schon allgemein als veraltet galt.

- 19) Seine Beschreibungen lassen zwar erkennen, wie er seinen Tagesablauf strukturierte, enthalten aber keinerlei Information über jene Untersuchungen, die ihn in Bunsens Labor im einzelnen beschäftigten: "Morgens von 9 bis 10 Uhr liest Pr. Bunsen. Mir gefällt sein Vortrag sehr gut. Von 10 Uhr gegen 1 arbeite ich im Laboratorium. Um 1 Uhr bin ich vergangene Woche mit Diehl zum Essen nach Handschuchsheim gegangen Diener Spaziergang thut sehr wohl, wenn man den ganzen Vormittag im Laboratorium zugebracht hat. Nachdem wir zurückkamen, arbeitete ich noch bis zum Dunkelwerden. Von 6 bis 7 hörte ich Geschichte von Häuser.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 2.12.1860, SSDM 1933-78/9. Und an anderer Stelle: "Den größten Theil des Tages verbringe ich mit Laboriren. ... Einen von den Laboranten, welche dieses Semester angefangen haben, zu arbeiten, habe ich jetzt eingeholt [sic!] ", vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 15.1.1861, SSDM 1933-78/16.

- 20) Vgl. **Watermann (1968)**, **Krätz (1977)**. Im Auftrag der Oberbergdirektion in Kassel hatte sich Bunsen den Vorgängen im Eisenhochofen und bei der Verhüttung von Kupfererzen zugewandt. Obwohl er bei der Untersuchung der Gichtgase an die Traditionen der pneumatischen Chemie des 18. Jahrhunderts anknüpfen konnte, gilt Bunsen, der die überlieferten Methoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit erheblich verbesserte, als Begründer der modernen Gasanalyse.

- 21) C. Graebe an W. Flinsch, Heidelberg 8.3.1862, SSDM 1976-29p/4.

- 22) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 2.12.1860, SSDM 1933-78/9 und Heidelberg 24.2.1861, SSDM 1933-78/16.

- 23) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 24.2.1861, SSDM 1933-78/16. In einem Brief an die Mutter vom 4.5.1863, SSDM 1933-78/19, kam Graebe nochmals auf die akustischen und musiktheoretischen Anschauungen von Prof. Helmholtz zu sprechen. Weiterhin ist in einem Brief an die Eltern vom 19.1.1862, SSDM 1933-78/17, davon die Rede, daß Graebe einige öffentliche Vorlesungen besuchte, die namhafte Heidelberger Professoren "zum Besten der deutschen Flotte" hielten, so z.B. eine, in welcher der bekannte Staatsrechtler Johann Caspar Bluntschli (1808-1881) über Samuel Pufendorf (1632-1694) vortrug oder eine, in der der Germanist Adolf Holtzmann (1810-1870), der in seinen Vorlesungen auch auf das Sanskrit einging, über die Keilschrift sprach.

3.1. Die Promotion

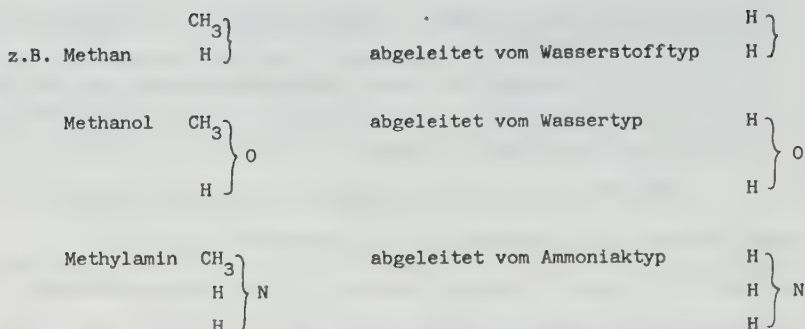
- 24) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 4.8.1861, SSDM 1933-78/16, wo es heißt: "Ich bin wieder mehr wie je im Zweifel ob ich den Doktor machen soll oder nicht."
- 25) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 22.2.1863, SSDM 1933-78/19.
- 26) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 28.2.1862, SSDM 1933-78/17.
- 27) Erst Victor Meyer (1848-1897), der Nachfolger Bunsens, machte bei seinem Amtsantritt die Anfertigung einer Dissertation zur Pflicht, vgl. **Freudenberg (1964)**, S. 91.
- 28) Während seiner Assistentenzeit in Berlin (vgl. Kap. 9.2.) bemühte sich Graebe darum, seine Lateinkenntnisse noch weiter auszubauen und zu verbessern. Diese Bestrebungen sind im Zusammenhang mit seinen Habilitationsplänen (vgl. Kap. 10) zu sehen, denn die damals gültigen Habilitationsordnungen erforderten üblicherweise, daß der Habilitand eine in lateinischer Sprache abgefaßte Abhandlung vorlegte und seinen Fachkollegen in einem ebenfalls auf Latein geführten Kolloquium Rede und Antwort stand. Vor diesem Hintergrund ist also ein Brief Graebes zu interpretieren, in dem es hieß: "Mein Latein, welches in der ersten Zeit meines Hierseins etwas in den Hintergrund getreten war, da ich anfangs keine Lehrer wußte, betreibe ich jetzt wieder fleißiger. Ich habe einen recht angenehmen Philologen gefunden, der den Unterricht nicht bloß mechanisch betreibt und bei dem ich auch nächsten Winter, wenn ich noch hier bin, einige Schriftsteller zu lesen gedenke. Ich hoffe bis dahin soweit sic! zu sein, mich schon an schwieriger zu lesenden Werke wagen zu können.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin Juni 1866, SSDM 1976-29s.
- 29) Graebe hatte im Rigorosum Chemie als Hauptfach und Mineralogie und Physik als Nebenfächer gewählt. Das Prüfungsprotokoll enthält vier Teile: 1) Prüfung in Latein durch Geh. Hofrath Bähr 2) Prüfung in Chemie durch Hofrath Bunsen 3) Prüfung in Physik durch Professor Kirchhoff 4) Prüfung in Mineralogie durch Professor Blm. Man war mit seinen Leistungen "vollkommen zufrieden" und beschloß, ihn mit der "ersten Note", also mit dem Prädikat "summa cum laude" zu promovieren. Die Kosten für das Doktorexamen beliefen sich auf 218 Gulden, die Graebe am 28.4.1862 in der Großherzoglichen Universitätskasse einzahlte. Vgl. hierzu: Universitätsarchiv Heidelberg, Akte H-IV-102/60 und Abb. 11.

4. Studium der organischen Chemie bei Hermann Kolbe in Marburg (Sommer 1862)

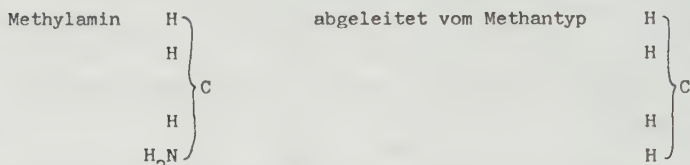
- 1) Obwohl Graebe in einem Brief an die Eltern davon spricht, daß er sich immatrikuliert habe, damit er das "physikalische Cabinet" benutzen könne, ist seine Immatrikulation nicht nachweisbar. Vgl. C. Graebe an die Eltern, Marburg 20.5.1862, SSDM 1933-78/17.
- 2) Vgl. C. Graebe an die Mutter, Marburg 6.5.1862, SSDM 1933-78/17.
- 3) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n.4.
- 4) Vgl. C. Graebe an die Mutter, Marburg 6.5.1862, SSDM 1933-78/17.
- 5) C. Graebe an die Eltern, Marburg 20.5.1862, SSDM 1933-78/17. Das "Casino" war eine akademische Lesegesellschaft.
- 6) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n.4.

4.1. Kolbe als Vertreter einer modifizierten Radikaltheorie

- 7) Zu Details der dualistischen Radikaltheorie von Berzelius vgl. Partington (1964), S. 166 ff.; Russell (1971), S. 22 ff.; Ihde (1984), S. 184 ff.
- 8) Eine detailliertere Darstellung der älteren Typentheorie ist zu finden bei Partington (1964), S. 364 ff.; Russell (1971), S. 44 ff.; Ihde (1984), S. 191 ff.
- 9) Russell (1971), S. 28 ff.
- 10) Vgl. Kerkovius (1911); Partington (1964), S. 516 ff.; Russell (1971), S. 27 ff.; Ihde (1984), S. 221 f.
- 11) Vgl. Partington (1964), S. 404 ff.; Russell (1971), S. 46 ff.; Ihde (1984) S. 209 ff.. Zur Entwicklung der Formelschreibweise vgl. Rasch (1966).
- 12) Russell (1971), S. 47. Zu Kolbes chemiehistorischer Bedeutung vgl. insbes. Remane (1984).
- 13) Kolbe griff diese Schwäche der Typentheorie völlig zu Recht an, denn bevor man erkannte, daß man jede organische Verbindung bis auf ihre einzelnen Atome auflösen müsse, wurden z.B. ganz simple Methanderivate jedesmal von einem anderen Grundtyp abgeleitet, was mehr Verwirrung als Klarheit stiftete:



Bei dieser Formulierung war die CH_3 -Gruppe das "Radikal", und der vom Typus sonst noch vorhandene Rest war der "typische Teil". Leitete man das Methylamin dagegen vom "Methantyp" (vgl. Kap. 8.1., Anm. 6) ab, ergab sich die absurde Situation, daß nun die NH_2 -Gruppe das "Radikal" war und die CH_3 -Gruppe der "typische Teil"



Beispiele wie diese zeigten, daß es nicht haltbar war, zwischen einem "typischen Teil" und einem "Radikal" zu unterscheiden und trugen dazu bei, daß man sich von der Typentheorie ab- und der Strukturtheorie zuwandte. Vgl. Kap. 8.1.

- 14) Vgl. Kolbe (1869), S. 38. Vgl. Kap. 10.
- 15) Vgl. C. Graebe an H. Caro, Genf 30.9.1883, SSDM 2044, diese Arbeit Bd.2, S. 111. Ferner: C. Graebe an C. Liebermann, Genf 16.12.1884, SSDM 1933-81/14, diese Arbeit, Bd.2, S. 274.
- 16) C. Graebe an R. Schmitt, Frankfurt 12.4.1878. StPK Berlin, Sammlung Darmstaedter G 2 1868 (6). Rudolf Schmitt (1830-1898) und Graebe hatten sich im Sommer 1862 in Kolbes Marburger Labor kennengelernt, wo Schmitt von 1857-1865 Assistent war. In der Sammlung Darmstaedter werden mehrere Briefe aufbewahrt, die Graebe seinerzeit an Schmitt richtete.
- 17) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4.
- 18) In dem kurzen Sommersemester des Jahres 1862 lernte Graebe etliche Schüler und Praktikanten Kolbes kennen, die sich später als bedeutende Chemiker einen Namen machten. Graebes aus dieser Zeit datierende Freundschaft mit Rudolf Schmitt, dem späteren Professor der Chemie am Polytechnikum in Dresden, wurde bereits oben erwähnt (vgl. Anm. 16). Des weiteren lernte er damals Jacob Volhard (1834-1910) kennen, dem 1862 gerade seine Sarkosin-Synthese gelungen war. Volhard wurde später Chemieprofessor in Erlangen und dann in Halle. Schließlich wäre noch Alexander Crum Brown (1838-1922) zu nennen, der 1869 Professor in Edinburgh wurde und vor allem durch seine

Beiträge zur Entwicklung der Strukturformelschreibweise (Benutzung des Bindungsstriches) in die Chemiegeschichte eingegangen ist, und last not least Alexander Michailowitsch Saytzeff (1841-1910), nachmals Professor der Chemie in Kazan.

- 19) C. Graebe an die Eltern, Marburg 20.5.1862, SSDM 1933-78/17.
- 20) C. Graebe an die Eltern, Marburg 9.5.1862, SSDM 1933-78/17. Die Marburger Laboratoriumsverhältnisse mußten selbst nach damaligen Maßstäben als bescheiden gelten: Die Räume waren klein, enthielten weder Gas- noch Wasserinstallation, und die Mittel waren auf 700 Taler pro Jahr gekürzt worden. Vgl. Meinel (1978), S. 51 ff.
- 21) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4.

5. Assistent bei Robert Bunsen in Heidelberg (Herbst 1862 - Frühjahr 1864)

- 1) Vgl. Curtius/Rissom (1908), S. 15; C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4.
- 2) C. Graebe an den Vater, Heidelberg 5.11.1862, SSDM 1933-78/17.
- 3) C. Graebe an die Schwester Anna, Heidelberg 13.11.1862, SSDM 1933-78/17. Aus dem weiteren Inhalt des Briefes geht hervor, daß Graebe in dieser Zeit gelegentlich mit Hermann Wichelhaus (vgl. Kap. 3, Anm. 4) verkehrte. Mitteilungen über seinen Kontakt zu Wichelhaus schienen Graebes Mutter besonders zu interessieren, da dieser wie Emmeline Boeddinghaus aus Elberfeld stammte und die beiden Familien sich gekannt haben werden.
- 4) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 23.11.1863, SSDM 1933-78/19. Auf Graebes Assistentenzeit nimmt auch ein Brief Bezug, den H. Trommsdorff, der seit April 1863 im Heidelberger Labor Seite an Seite mit Graebe arbeitete, an seinen ehemaligen Assistenten und Laborkameraden schrieb, vgl. H. Trommsdorff an C. Graebe, Heidelberg 7.3.1913, SSDM 1978-3/19 C (2).
- 5) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4.
- 6) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 8.11.1863, SSDM 1933-78/19.
- 7) Decker (1928), S. 37
- 8) Zu Graebes Methode der Schmelzpunktsbestimmung, vgl. Tageblatt der 58. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Straßburg (18.-23.9.1885), Straßburg 1885, S. 363. Zu seinem Chlorentwicklungsapparat vgl. Graebe (1901a); Graebe (1902a) und den Brief von E. Knecht an C. Graebe, Manchester 27.1.1901, SSDM 1976-29z (27-28).
- 9) Zwar findet man in der 1907 erschienenen 8. Auflage von Ludwig Gattermanns (1860-1920) berühmten Praktikumsbuch "Die Praxis des organischen Chemikers" auf S. 337 auch einen Hinweis auf Graebes Darstellungsmethode für Chlor, doch der wurde von der 19. Auflage an, die 1925 erschien und von Heinrich Wieland (1877-1957) völlig neu bearbeitet worden war, ersatzlos gestrichen.

- 10) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4.
- 11) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 23.11.1863, SSDM 1933-78/19. Vgl. Kap. 7, Anm. 3.
- 12) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 15.12.1862, SSDM 1933-78/17. Einige Jahre später ließ sich Konsul Graebe von seinem Sohn abermals über ein chemisches Sujet, die Holzessigfabrikation, aufklären, vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 30.12.1867, SSDM 1933-78/12. Dann wiederum interessierte er sich dafür, wie man den Fettgehalt in Butter bestimmen könne, vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 20.10.1872, SSDM 1933-79/1.
- 13) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 5.1.1863, SSDM 1933-78/19.
- 14) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 5.1.1863, SSDM 1933-78/19.
- 15) Das Polytechnikum in Zürich, die nachmalige Eidgenössische Technische Hochschule, war 1854 mit drei Lehrstühlen für Chemie gegründet worden.
- 16) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 1.3.1864, SSDM 1933-78/18.
- 17) Da es zu diesem Themenkomplex zahllose Publikationen gibt, wird im folgenden nur eine grobe Skizze vorgelegt. Ein solcher Abriß muß zwangsläufig lückenhaft bleiben, so daß hier eine Auswahl älterer und neuerer Literatur angegeben wird, der im Bedarfsfalle nähere Details zu entnehmen sind: Caro (1892), Großmann (1907), Schultze (1908), Haber (1958), Beer (1959), Treue (1966), Strube (1979), Welsch (1981).

6. Überangebot an Chemikern und Gründertätigkeit in der chemischen Industrie

- 1) Zur Geschichte der anorganisch-chemischen Industrie vgl. bes. Treue (1966); Strube (1977); Strube (1978); Strube (1978).
- 2) Treue (1966), S. 27, führt aus, daß zu Beginn des 19. Jahrhunderts zur Bleiche von einer Tonne Baumwolle 91 kg Schwefelsäure, 47 kg kalzinierte Soda und 4,7 kg Chlorkalk nötig waren und erklärt damit das große Bedürfnis nach diesen Chemikalien, das sogar noch zunahm, als durch den Einsatz von Baumwollentkernungsmaschinen die Baumwollproduktion in den USA gesteigert werden konnte.
- 3) Die These, daß die Revolution von 1848/49 zum entscheidenden Wendepunkt für den Aufstieg der Naturwissenschaften in Deutschland wurde, ist überzeugend dargelegt in dem ausgezeichneten Werk von Borscheid (1976).
- 4) C. Graebe an W. Flinsch, Frankfurt 16.10.1862, SSDM 1976-29p/5.
- 5) Zu dem Kreis der Auswanderer gehörten so namhafte Chemiker wie H. Bleibtreu (1821-1881), P. Griess (1829-1888), A.W. Hofmann (1818-1892), O.N. Witt (1853-1915), C.A. Martius (1838-1920), I. Levinstein (1845-1916), L. Mond (1839-1909), C. Schorlemmer (1834-1892), J. Volhard (1834-1910).
- 6) Zum Niedergang der englischen Farbstoffindustrie, vgl. Beer (1959), S. 40 ff.

- 7) Neben dem Aufbau bis dahin nicht gekannter Industriezweige, wie der Dünger-, Teerfarben- und Portlandzement-Industrie, erfolgte ein stetig wachsendes Eindringen in schon länger bestehende Sparten.
- 8) Der organisatorische und finanzielle Zusammenschluß der größten Firmen zu einer Interessengemeinschaft, Abschlüsse von Preiskonventionen und Kartellen, fanden erst in einem späteren Entwicklungsstadium statt, vgl. **Doermer (1918)**, **Haber (1958)**, S. 229.
- 9) Zur zunehmenden Vernetzung zwischen Hochschul- und Industrieforschung, vgl. **Schuster (1960)**, **Schmauderer (1969)**, **Burchardt (1979)**.
- 10) Zum Entstehen des industriellen Forschungslaboratoriums, vgl. **Beer (1959)**, S. 70 ff.; **Beer (1975)**, **Meyer-Thurow (1982)**.

6.1. Der Aufstieg der Farbstoffindustrie in Deutschland

- 11) Vgl. hierzu **Welsch (1960)** und Kap. 11.2.
- 12) Besonders in der populärwissenschaftlichen Sekundärliteratur wird hartnäckig die Version kolportiert, nach der das Mauvein der erste synthetische Farbstoff gewesen sein soll. Dem ist nicht so, denn schon 1834 bzw. 1835 waren zwei Triphenylmethanfarbstoffe bekannt und im Handel, das Aurin (Rosolsäure) von Runge (1834) und das Pittakal von Reichenbach (1835), vgl. hierzu **Rose (1926)**; **Kauffman (1977)**.
- 13) Vgl. die Selbstbiographie, die Perkin in einem Brief an Caro gibt: W.H. Perkin an H. Caro, Sudbury Mai 1891, SSDM 2168, diese Arbeit, Bd.2, S. 709-716.
- 14) Daß ein extremes Bedürfnis bestand, endlich von den Naturfarbstoffen wegzukommen, zeigt sich auch daran, daß vor 1856 probiert wurde, Textilien mit dazu völlig ungeeigneten Farbstoffen wie z.B. Pikrinsäure und Murexid zu färben, vgl. hierzu **Beer (1959)**, S. 3 ff..
- 15) Über die Verwendungsmöglichkeiten und den Einsatzbereich von Anilinfarbstoffen, vgl. **Vogel (1866)**, S. 116 ff.. Bemerkenswert ist auch die große Bedeutung, die die Anilinfarbstoffe für die Entwicklung der Mikroskopietechnik spielten, vgl. hierzu **Harms (1956)**; **Bracegirdle (1978)**, S. 70-74.
- 16) Zur Geschichte des Fuchsins vgl. **Caro (1892)**, S. 1029 ff.; **Perkin (1896)**, S. 609 ff.; **Sack (1958)**; **Beer (1959)**, S. 26 ff.. Die Entdeckungsgeschichte des Mauveins und des Fuchsins ähnelt sich insofern, als auch das Fuchsin schon 1856 von Jacob Natanson (1832-1884) und 1858 von A.W. Hofmann beobachtet wurde. Doch erst Verguin hatte 1859 die Idee, es auf seine Eignung als Textilfarbstoff prüfen zu lassen.
- 17) Zu den Gründen, die den Niedergang der französischen Teerfarbenindustrie bedingten, vgl. **Beer (1959)**, S. 34 ff..
- 18) Um die ungünstige Patentsituation zu umgehen, wanderte eine beachtliche Zahl französischer Industrieller in die Schweiz, vor allem nach Basel, aus und leisteten so einen wesentlichen Beitrag zur Gründung der dortigen chemischen Industrie. Vgl. hierzu **Koelner (1937)**, S. 61-68, S. 95-96 und **Beer (1959)**, S. 49 ff..

- 19) Z.B. die Farbenhandlung F. Bayer & Co. in Elberfeld (1860), die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer in Uerdingen (1861), die Farbwerke Meister Lucius & Co. in Hoechst (1863), die Farbwerke W. Kalle & Co. in Biebrich/Rhein (1863), die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (BASF) in Ludwigshafen (1865), die Gesellschaft für Anilinfabrikation in Rummelsburg bei Berlin (1867), um nur einige zu nennen. Vgl. auch Krätz (1972), S. 49 und die dort angegebene Statistik über die "Altersverteilung" der deutschen chemischen Industrie. Eindrucksvoll ist die bei Pohl/Schaumann/Schönert-Röhlk (1983), S. 210 ff. aufgeführte Tabelle, in der alle chemischen Fabriken des Rheinlandes mit ihren jeweiligen Gründungsdaten aufgelistet sind.
- 20) Die Farbwerke von Meister Lucius & Co. in Hoechst gehören zu den vielen chemischen Fabriken Deutschlands, die durch die Initiative von Chemikern, die sich mit Kaufleuten zusammengetan hatten, entstanden waren: Gegründet wurden sie 1863 von dem Chemiker Eugen Lucius (1834-1903) und den Kaufleuten Wilhelm Meister (1827-1895) und August Müller. Letzterer schied Ende 1864 schon wieder aus. An seiner Stelle trat der Chemiker Adolf Brüning (1837-1884) als Teilhaber in das Geschäft ein. 1867 wurde die Firma in "Meister, Lucius & Brüning" umbenannt. Vgl. Fischer (1958).
- 21) **Farbwerke (1913)**, S. 3.
- 22) **Pinnow (1938)**, S. 21.
- 23) **Dokumente 3 (1965)**, S. 22.
- 24) Vgl. Kap. 5, Anm. 11; Kap. 7, Anm. 3.

7. Industriechemiker bei den Farbwerken von Meister Lucius & Co. in Hoechst am Main (Frühjahr 1864 – Herbst 1864)

- 1) C. Graebe an W. Flinsch, Höchst 31.6.1864, SSDM 1976-29p/12. In dem Zitat wird darauf angespielt, daß Graebe im März 1864 vergeblich mit Alexander Pompejus Bolley (1812-1870), einem namhaften Professor für chemische Technologie am Polytechnikum in Zürich, über die Möglichkeit einer Assistentenstelle in Zürich verhandelt hatte. Vgl. auch den Brief Graebes an seine Eltern, Heidelberg 1.3.1864, SSDM 1933-78/18 sowie Kap. 5, Anm. 16.
- 2) Vgl. dazu **Hämmerle (1979)** und die dort angegebene Literatur, sowie **Wijben-gut/Hutzinger (1984)**.
- 3) Die Arsensäure H_3AsO_4 ist bekanntlich ein Oxidationsmittel und wurde aufgrund dieser Eigenschaft seit 1860 in großem Maßstabe zur Fuchsinproduktion angewandt, um das toluidinhaltige Anilin zum Fuchsin zu oxidieren. Da nach diesem Verfahren aber 1. arsenhaltige Rückstände und Waschwässer entstanden, die in die Gewässer gelangten und dort mehrfach massive Fischsterben auslösten und 2. immer auch ein arsenhaltiger Farbstoff entstand, der für gewisse Zwecke, wie z.B. zum Färben von Lebensmitteln (Wein) unbrauchbar war, wurde diese Methode nach 1872 kaum mehr angewendet und statt der Arsensäure Nitrobenzol als Oxidationsmittel eingesetzt. Bevor es soweit kam, mußten allerdings erst mehrere große Umweltskandale geschehen, von denen einer, der sich 1864 in Basel ereignete, in der Literatur besonders gut dokumentiert ist, vgl. **Buess (1974)**, S. 254. Der Arsengehalt von solchermaßen hergestellten Fuchsinproben war, wie in Kap. 5, Anm. 11, bereits gesagt, das Thema einer Untersuchung, die Graebe während seiner Heidelberger Studentenzzeit im Auftrage der Farbwerke in Hoechst ausführte.

- 4) Sehr aufschlußreich zu solchen, leider noch viel zu wenig bearbeiteten Fragestellungen ist z.B. die Darstellung, die der erste, von den Farbwerken Hoechst angestellte **Fabrikarzt** Wilhelm Grandhomme (1834-1907) verfaßte, vgl. **Grandhomme** (1883); vgl. ferner die von sozialdemokratisch gesonnenen Arbeiterführern veröffentlichte Pamphlete, in denen auf die miserablen Arbeitsbedingungen in der Farbstoffindustrie Bezug genommen wird, z.B. bei **Ehrhart** (1892), sowie Briefdokumente von Industriearbeitern, vgl. **Peetz** (1981).
- 5) Mustergültig wurde dieser Wandel von **Stolz** (1980), S. 84-101 dargestellt.
- 6) Vgl. Kap. 11.2.
- 7) Auf die Rolle der Vettern Emil und Otto Fischer bei der Strukturaufklärung des Rosanilins geht **Schmauderer** (1971b), S. 535 f. ein. Hier finden sich für den, der weiter in dieses interessante und von der Chemiehistoriographie noch nicht bearbeitete Thema eindringen will, auch einige weiterführende Literaturhinweise. Vgl. auch Kap. 11.2.1.
- 8) Zur Rolle und Bedeutung Hofmanns vgl. **Perkin** (1869). Vgl. auch Kap. 9.1.
- 9) Vgl. **Stolz** (1980), S. 84-101.
- 10) **Pinnow** (1938), S. 26; **Farbwerke** (1913), S. 12.
- 11) Zur Geschichte des Anilinblaus vgl. **Beer** (1959), S. 29-30.
- 12) **Dokumente 3** (1965), S. 22.
- 13) Unter Augenentzündungen hatte Graebe auch später noch oft zu leiden. Anscheinend war er gegen einige Substanzen allergisch, denn in einem Brief an die Mutter schrieb er einmal: "Ich habe nun die ganze Arbeit abgeschüttelt, besonders auch deshalb, weil ich bemerkte, daß der Körper mit dem ich arbeitete in einer ähnlichen Art, mir den Kopf einnahm, wie in Höchst das Anilin. Es ist eigen, daß ich, obwohl ich ja das Laboratoriumarbeiten sehr gut vertrage, gegen einzelne Körper ziemlich empfindlich bin. Ich werde daher mit derartigen Stoffen mich nicht abgeben.", vgl. C. Graebe an die Mutter, Berlin Mai 1866, SSDM 1933-78/11.
- 14) Graebe und sein Labor hatten maßgeblichen Anteil daran, daß in den späten neunziger Jahren des 19. Jahrhunderts das Methyliodid durch bequemer und vielseitiger anwendbare Methylierungsmittel ersetzt wurde, vgl. Kap. 16.5.3.
- 15) C. Graebe an W. Flinsch 23.12.1864, SSDM 1976-29p/12. In diesem Brief wird darauf angespielt, daß Graebe während seiner Studienzeit an Wehrübungen und militärischen Übungsmärschen teilgenommen hatte.
- 16) Von dem Besuch, den Graebe der Papierfabrik im Sommer 1858 abgestattet hatte, berichtete er den Eltern seinerzeit: "Ich war öfters auf dem Comptoir und half dem Wilhelm das Inventarium der Fabrik auszurechnen.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Freiburg 12.7.1858, SSDM 1933-78/7. Vgl. ferner auch die Notizen von W. Flinsch, Frankfurt 10.2.1927, SSDM 1976-29k. Dort wird berichtet, daß Graebe "einige Monate auf dem Kontore der Firma Ferdinand Flinsch Papiergroßhandlung gearbeitet hat, um sich eine gewisse Geschäftsgewandtheit anzueignen."

- 17) Lockemann (1949), S. 95 ff.
- 18) Vgl. Fuchs/Graebe (1865b).
- 19) Vgl. Vaupel (1985); Vaupel (1986).
- 20) H. Caro an F. Ullmann, Mannheim 13.7.1903, SSDM 1976-291.
- 21) Ein solches Hinüberwechseln von der Industrie zurück an die Hochschule läßt sich z.B. an den Biographien von Chemikern wie Carl Liebermann (1842-1914), Otto Linné Erdmann (1804-1869), Karl Seubert (1815-1868), Gustav Schultz (1851-1928), Otto Nikolaus Witt (1853-1915), Otto Wallach (1847-1931) und vielen anderen mehr feststellen.

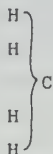
8. Studium der organischen Chemie bei Emil Erlenmeyer in Heidelberg (Frühsommer 1865 - Herbst 1865)

- 1) Vgl. Krätz (1972), S. 10. Bei Erlenmeyer arbeiteten damals auffallend viele russische Chemiker und Graebes persönliche Bekanntschaft mit Wladimir Markownikoff (1838-1904) rührt aus jener Heidelberger Zeit her, vgl. M. Markownikoff an C. Graebe, Moskau 12./24.1.1890, SSDM 1976-291. In diesem Brief erwähnt Markownikoff die gemeinsam mit Graebe verbrachte Zeit in Heidelberg und Berlin. In Erlenmeyers Labor machte Graebe auch die Bekanntschaft von Bernhard Tollens (1841-1918), dem nachmaligen Professor für Agrikulturchemie in Göttingen. Vgl. B. Tollens an C. Graebe, Göttingen 13.5.1909, SSDM 8835/2.
- 2) Diesem Manko versucht die kürzlich von Meyer (1984) vorgelegte Dissertation abzuweichen, in der Erlenmeyers Beiträge zur Entwicklung der Strukturchemie untersucht werden.
- 3) Wahrscheinlich ist nur noch ein Bruchteil von Erlenmeyers Beziehungen zur chemischen Industrie nachweisbar, doch spricht allein die noch vorhandene Korrespondenz Erlenmeyers mit August Clemm (1837-1910), einem der Mitbegründer der BASF, sowie mit den Anilinfarbenfabriken Cassella, Gans & Co und C. Zimmer für sich. Vgl. dazu die reichen Autographenbestände der Schloßbibliothek in Aschaffenburg und der Sondersammlungen des Deutschen Museums.
- 4) Der Schwerpunkt seiner Tätigkeit lag offensichtlich bei der Beratung von Düngemittelfabriken, vgl. Krätz (1972), S. 54 und S. 58. Erlenmeyer selbst war an einer kleinen, im Odenwald gelegenen chemischen Fabrik beteiligt, die einem seiner Freunde gehörte, vgl. Krätz (1972), S. 54.
- 5) Bzgl. näherer Details sei verwiesen auf Partington (1964), S. 764-766; Meyer (1984).

8.1. Erlenmeyer als Vorkämpfer für die Strukturchemie

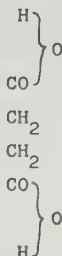
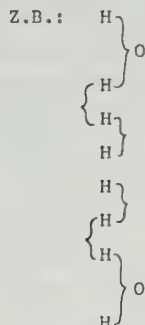
6) Vgl. Kap. 4.1., Anm. 13.

7) Vgl. Russell (1971), S. 63 f. Der "Methantyp"



wurde bereits 1855 von William Olding (1829-1921) eingeführt; Kekulé bediente sich dieser Schreibweise seit 1857.

8) Vgl. Russell (1971), S. 59 f..



Kombination von
zwei Wasser- und
zwei Wasserstofftypen

Bernsteinsäure $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

9) Vgl. Russell (1971), S. 60 f..

10) Vgl. Russell (1971), S. 61 ff.. Die rechts oben am Elementsymbol geschriebenen Striche - eine von Odling eingeführte Schreibweise - sollten den "Ersetzungs-, Vertretungs- oder Substitutionswert" eines Atoms im Vergleich mit einem Atom Wasserstoff anzeigen. Mit dieser Notation sollte also nichts anderes als die Wertigkeit einer Atomgruppe ausgedrückt werden.

11) Zur Entstehung und Entwicklung des Wertigkeitsbegriffes vgl. Rocke (1984), S. 251-286.

12) Vgl. Russell (1971), S. 142 ff..

13) Vgl. Weißbach (1971), S. 56 ff..

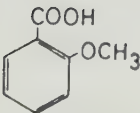
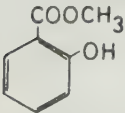
14) Vgl. Engler (1892), S. 346-355; Meyer (1911a); De Milt (1948); Priesner (1982), S. 29-31.

- 15) Es sei darauf hingewiesen, daß Graebe sich 1913 im Rahmen seiner chemiehistorischen Studien sehr ausführlich mit der Geschichte der Avogadroschen Theorie beschäftigte, und bei der Rekonstruktion ihrer Rezeptionsgeschichte insbesondere der Frage nachzugehen versuchte, warum die Ansicht Avogadros, daß "die Molekulargewichte aller Stoffe, im Gaszustande unter vergleichbaren Umständen gleich große Räume erfüllen", erst ein gutes halbes Jahrhundert nach ihrer Veröffentlichung von der Fachwelt akzeptiert wurde, vgl. **Graebe (1913a), Graebe (1913b)**. Graebe gibt in seiner "Geschichte der organischen Chemie" übrigens an, daß er selbst erst 1864 mit Avogadros Theorie konfrontiert worden sei und zwar bei der Lektüre von Lothar Meyers (1830-1895) Buch "Moderne Theorien der Chemie", vgl. **Graebe (1920)**, S.232. Wie sehr die Avogadrosche Theorie Graebes Aufmerksamkeit fesselte, läßt sich auch daran erkennen, daß er diesem Problem im Gegensatz zu **Hjelt (1916)** ein ganzes, recht umfangreiches Kapitel seiner Chemiegeschichte widmete, vgl. **Graebe (1920)**, S. 223-232.
- 16) Auf diesen Sachverhalt bezieht sich folgende Bemerkung, die Graebe in seinen "Notizen aus meinem Leben" festgehalten hat. Dort heißt es über Kolbe: "In der damaligen Zeit war die von ihm [d.h. Kolbe] entwickelte neuere Radikaltheorie, ein vortrefflicher Ausgangspunkt zum Verständnis der in Entwicklung begriffenen Strukturtheorie. Es war nur notwendig, seine damals noch nach Äquivalenten geschriebenen Formeln nach neuen Atomgewichten umzuschreiben, um mit Leichtigkeit zum Verständnis der Strukturformeln zu gelangen", vgl. C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n,4.
- 17) Vgl. **Krätz (1972)**, S. 11.
- 18) Bzgl. näherer Details sei verwiesen auf **Partington (1964)**, S. 764-766; **Meyer (1984)**, S. 199-217. Kekulé ging von der unveränderlichen Vierwertigkeit des C-Atoms aus und postulierte deshalb an Stellen, wo zwei Valenzen des C-Atoms nicht gesättigt waren, sogenannte "Lücken", d.h. zwei freie Valenzen. Die für ungesättigte Verbindungen typischen Additionsreaktionen erklärte Kekulé damit, daß sich diese "Lücken" im Verlaufe der Additionsreaktion einfach mit der (den) hinzuaddierten Gruppe(n) auffüllten.
- 19) **Erlenmeyer (1864)**, S. 29.

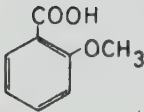
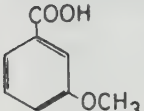
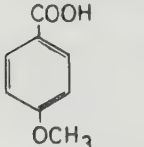
8.2. Graebes Arbeiten in Erlenmeyers Labor

- 20) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 7./9.6.1865, SSDM 1933-78/10. Vgl. auch den Brief an die Eltern vom 31.5.1865, SSDM 1933-78/10.
- 21) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 11./13.7.1865, SSDM 1933-78/10, wo es heißt: "Meine Beschäftigungen gehen ruhig weiter, nur habe ich das Arbeiten über Anilingerün auf ge geben, da in einem so kleinen Maßstab, wie im Laboratorium, kein günstiges Resultat zu erlangen ist. Ich habe freilich schon einige Zeit diesem Gegenstande geopfert gehabt, aber man kann nicht Alles vorher wissen, sondern muß versuchen und probiren."

- 22) **Graebe (1866b)**. Das Urteil, daß Graebes chemische Erstlingsarbeit "bei aller Sorgfalt der Ausführung nichts Bahnbrechendes für die Chemie bedeutete ... und freilich die späteren großen wissenschaftlichen Taten noch nicht so recht ahnen ließ", wurde im Übrigen in aller Öffentlichkeit schon zu Graebes Lebzeiten gefällt, vgl. **Braun (1921)**, S. 130. Diese Beurteilung ist einesteils berechtigt, verkennt aber, daß das Thema der Untersuchung ganz typisch für die Problemstellungen war, denen die wissenschaftliche Chemie damals nachging. Im Alter beschäftigte sich Graebe übrigens nochmals mit der Methylierung des phenolischen Hydroxyla, vgl. Kap.
- 23) Zu den in den frühen 1860er Jahren entdeckten wirklichen und falschen Isomeren aromatischer Substanzen vgl. die ausgezeichnete Darstellung von **Rocke (1985)**, S. 359-362.
- 24) Vgl. **Remane/Hantschmann/Weißenfels (1984)**, S. 403.
- 25) Salicylsäuremethylester ist in vielen Pflanzen enthalten. Er wurde 1843 von Auguste Cahours (1813-1891) erstmals als duftendes Prinzip des Wintergrüns, eines Heidekrautgewächses, erkannt und danach als "Wintergrünöl" oder "Gaultheriaöl" bezeichnet. Salicylsäuremethylester wird auch heute noch in niedrigen Dosen industriell benutzt, und zwar zur Aromatisierung von Zahnpasten und Kaugummi.
- 26) E. Erlenmeyer an J. Liebig, Heidelberg 13.10.1865, BSB München, Liebigiana 58/E. Erlenmeyer. Der Brief wurde in seinem vollständigen Wortlaut bei **Meyer (1984)**, S. 308-310 veröffentlicht. Zur Klärung der verwirrenden Nomenklatur sei erwähnt, daß mit dem Wort "Äther" damals noch allgemein das bezeichnet wurde, was wir heute "Ester" nennen würden, vgl. **Crosland (1978)**, S. 289 und S. 293-294. Was nach der altmodischen Nomenklatur als "salicylsaurer Methylaether" bezeichnet wurde, wäre heute folglich als "Salicylsäuremethylester" zu bezeichnen:

	Moderne Nomenklatur	Altmodische Nomenklatur	Erstmals dargestellt von
	2-Methoxybenzoesäure (o-Anissäure)	Methylsalicylsäure Methoxysalicylsäure	Graebe (1865a)
	2-Hydroxybenzoesäuremethylester (Salicylsäuremethylester)	Gaultheriaöl Wintergrünöl Salicylsäuremethylläther	Cahours (1844)

Graebe blieb dem Forschungsprogramm, das Erlenmeyer in diesem Brief absteckte, insofern treu, als er 1867 zusammen mit O. Schultzen die m-Anissäure darstellte und damit das dritte und letzte Glied der Reihe der isomeren Methoxybenzoesäuren auffand:

	Moderne Nomen- klatur	Altmodische Nomenklatur	Erstmals dar- gestellt von
	2-Methoxybenzoesäure (o-Anissäure)	Methylsalicyl- säure Methoxysalicylsäure	Graebe (1865a)
	3-Methoxybenzoesäure (m-Anissäure)	Methoxybenzoe- säure Methoxybenzoe- säure	Graebe/ Schultzen (1867e)
	4-Methoxybenzoesäure (Anissäure)	Methylparaoxy- benzoesäure Methoxypara- benzoesäure	Saytzeff (1863)

- 27) Wurden die Arbeiten über die aromatischen Hydroxybenzoesäuren von Kolbe und seinen Mitarbeitern bis 1874 überwiegend aus theoretischem Interesse vorangetrieben, so begann nach diesem Zeitpunkt die Frage der praktischen Nutzbarmachung und der technisch-industriellen Anwendbarkeit die Forschungen in eine neue Richtung zu drängen. Ausgelöst wurde dieser Umschwung durch eine von Kolbe 1874 entwickelte Salicylsäure-Synthese, mit der die industrielle Darstellung dieser Substanz möglich wurde. Noch im gleichen Jahr ging die Salicylsäure in der eigens zu diesem Zweck errichteten Fabrik von Friedrich v. Heyden (1838-1926) in Radebeul bei Dresden in Produktion. Nachdem Kolbe die vielversprechenden bakteriostatischen, fungiziden und antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure erkannt hatte, suchte er möglichst viele Anwendungsmöglichkeiten für "seine" Säure zu finden. Seine Bemühungen fanden Resonanz und bis heute sind Salicylsäurederivate ja wichtige Bestandteile diverser Pharmazeutika und Kosmetika. Zur spannenden Geschichte der Salicylsäure vgl. **Buess/Balmer (1962)**; **Remane/Hantschmann/Weißenfels (1984)**, S. 397 f..
- 28) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 4.5.1866, SSDM 1933-78/11. Vgl. ferner Graebes Publikationsliste im bibliographischen Anhang. Graebe blieb übrigens auch nach seinem Weggang von Heidelberg noch weiter brieflich mit Erlenmeyer in Kontakt, vgl. Briefe von C. Graebe an E. Erlenmeyer, diese Arbeit, Bd.2, S. 433-458.

9. Mitarbeiter von Adolf Baeyer in Berlin
(Herbst 1865 – Herbst 1869)

- 1) Zur Geschichte der Berliner chemischen Industrie vgl. **Ruske (1965a)**; **Baar (1966)**, S. 133-138; **Büsch (1971)**, S. 127-131; **Ruske (1965a)**; **Ruske (1979)**, S. 158-161 und die dort angegebene Literatur. Neben dem Rhein-Main-Gebiet war Berlin im 19. Jahrhundert das große Zentrum der chemischen Industrie im Deutschen Reich. Als solches verlor es erst nach dem Ersten Weltkrieg an Bedeutung. Im Gegensatz zum Rhein-Main-Gebiet wurden in Berlin aber weniger Teerfarben, als vielmehr anorganische Grundstoffe und organische bzw. pharmazeutische Chemikalien hergestellt.
- 2) Zur Geschichte der wissenschaftlichen Chemie in Berlin vgl. **Ruske (1961)**, insbes. S. 81f.
- 3) Die "Königliche technische Hochschule zu Berlin" war die erste in Deutschland, die sich nicht aus einer "Polytechnischen Schule" entwickelt hatte, sondern 1879 direkt als Technische Hochschule gegründet worden war. Allerdings war auch sie durch die Zusammenlegung bereits bestehender Vorläuferanstalten entstanden, namentlich der seit 1744 bestehenden "Bergakademie", der 1799 gegründeten "Bauakademie" und der 1821 gegründeten Gewerbeschule, die 1827 in "Gewerbeinstitut" umgetauft worden war und 1866 den Namen "Gewerbeakademie" angenommen hatte. Vgl. **Schröder-Werle (1979)**.
- 4) Zum Wirken Hofmanns vgl. **Müller (1981)**.
- 5) Hofmann selbst trat während der Vorarbeiten zur Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft viel weniger hervor als die beiden Chemiker Martius und Wichelhaus. Dennoch kann als sicher gelten, daß die zuletzt Genannten lediglich die Pläne Hofmanns realisierten. Martius und Wichelhaus können gewissermaßen als Symbolfiguren für das angestrebte Zusammenwirken von Industrie und Wissenschaft angesehen werden: Martius war in London Hofmanns Assistent gewesen und hatte dann 1867 zusammen mit dem Bankier Paul Mendelssohn-Bartholdy die "Gesellschaft für Anilinfabrikation" gegründet, die 1873 mit einer Farbenfabrik zur "Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation", der später AGFA, fusioniert wurde. Als Fabrikant repräsentierte er also das Interesse der chemischen Industrie, während Wichelhaus, der zeitweilig Hofmanns Berliner Assistent war und sich bei diesem habilitiert hatte – er wurde schon 1871 außerordentlicher Professor für chemische Technologie – als Vertreter der wissenschaftlichen Chemie angesehen werden kann.
- 6) Zur Geschichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die schon bald überregionale Bedeutung erlangte und deshalb den Zusatz "zu Berlin" 1877 offiziell aus ihrem Namen strich, vgl. **Ruske (1967)**; **Welsch (1967)**; **Heinig (1968)**.
- 7) Vgl. **Ber. 1** (1869), S. 3.
- 8) Zu den Aktivitäten der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Fragen der Chemikerausbildung, auf dem Gebiet des Patentwesens, bei der Organisation und Vorbereitung von Industrieausstellungen usw. vgl. **Welsch (1967)**, S. 113ff.

9.1. Graebe und die Deutsche Chemische Gesellschaft

- 9) C. Graebe an die Eltern, Berlin 26.1.1867, SSDM 1933-78/12.
- 10) C. Graebe an die Eltern, Berlin Herbst 1867, SSDM 1933-78/12. Es gilt sich zu vergegenwärtigen, daß Graebe durch die Chemische Gesellschaft wichtige Kontakte zu Berliner Industriellen knüpfen konnte, so z.B. zu dem schon erwähnten Martius (vgl. Anm. 5), zu Louis Kunheim (1808-1878), der in Graebes Briefen mehrfach erwähnt wird und anorganische Hilfsstoffe für die Berliner Stoffdruckereien und -färbereien produzierte, zu Ernst Schering (1824-1889), der chemische Grundpräparate und Pharmaka herstellte, und zu vielen anderen mehr.
- 11) Vgl. Kap. 9.8.2.2.
- 12) Vgl. Ber. 1 (1868), S. 11.
- 13) C. Graebe an die Eltern, Berlin 12./14.1.1868, SSDM 1933-78/13. Da gegen Ende des Jahres 1868 sein Habilitationsverfahren kurz vor dem Abschluß stand (vgl. Kap. 10) und Graebe mit einer Dozentenkarriere an der Leipziger Universität rechnete, ließ er sich am 12.12.1868 bei der jährlich stattfindenden Generalversammlung nicht in seinem Amt bestätigen, sondern fungierte 1869 lediglich als auswärtiges Ausschußmitglied.
- 14) Vgl. Ber. 29 (1896), S. 3049.
- 15) Vgl. Ber. 30 (1897), S. 3191.
- 16) Vgl. Ber. 39 (1906), S. 4455.

9.2. Assistent im Laboratorium der Berliner Gewerbeakademie

- 17) Aus finanziellen Gründen zog sich der Bau des ersten chemischen Laboratoriums der Universität Berlin von 1865 bis 1869 hin, vgl. Herneck (1976), S. 211. Seit der Eröffnung des Laborneubaus im Mai 1869 stand Hofmann dann ein modern ausgestattetes Institut zur Verfügung, das 70 Praktikanten Raum bot und bei den Studenten fortan sehr viel beliebter war als das kleinere und weniger komfortable Labor Baeyers an der Gewerbeakademie. Dadurch ergab sich seit 1869 ein gewisses Konkurrenzverhältnis zwischen Baeyers und Hofmanns Laboratorien, das in Graebes Briefen mehrfach angesprochen wird: "Das Baeyer'sche Laboratorium ist noch sehr schwach besucht, bei Hofmann aber sind alle Plätze besetzt.", vgl. C. Graebe an A. Kekulé, Leipzig 26.10.1869, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt, diese Arbeit, Bd. 2, S. 416.
- 18) Wie aus einem Brief Graebes an seine Eltern, Berlin 8.6.1867, SSDM 1933-78/12, hervorgeht, spielte er zeitweilig mit dem Gedanken, bei Hofmann erster Assistent zu werden, allerdings nur unter Konditionen, die ihm in hinreichendem Maße selbständiges Arbeiten garantierten. Einem Brief Graebes an Kekulé zufolge schien ihm aber genau dieses nicht gewährleistet zu sein, vgl. C. Graebe an A. Kekulé, Berlin 22.6.1867, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt, diese Arbeit, Bd. 2, S. 409. Was ihn dagegen an Baeyers Unterrichtslaboratorium reizte, war die moderne theoretische Ausbildung, die er dort erhalten konnte, vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 15.7.1866, SSDM 1933-78/11.

- 19) Das Gewerbeinstitut (vgl. Kap. 9, Anm. 3) war 1821 im Zuge der umfangreichen staatlichen Maßnahmen zur Gewerbeförderung in Preußen gegründet worden und orientierte sich – im Gegensatz zu den Akademien, die der Ausbildung technischer Offiziere und zukünftiger Staatsbeamten dienen sollten – in seiner Unterrichtskonzeption in erster Linie an den Bedürfnissen des privaten Gewerbes, vor allem der frühen Textil- und Metallindustrie. Seinem Anspruch und seiner Bestimmung nach war das Gewerbeinstitut zwar eine höhere Bildungsanstalt, doch – zumindest bis in die fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts hinein – mit einer Universität in mehrfacher Hinsicht nicht zu vergleichen: der Unterricht dort wurde nämlich ganz schulmäßig betrieben – die "Zöglinge" hatten z.B. kein Recht, ihre Unterrichtsfächer frei zu wählen und die Lehrer hatten ausdrücklich nur einen Lehr-, nicht aber einen Forschungsauftrag wahrzunehmen. Erst mit dem Regulativ vom 23.8.1860 war das Lehrprogramm massiv umgestaltet worden: es wurde eine "allgemeine technische Abteilung" geschaffen, in der jeder Student zunächst ein 1 1/2-jähriges Grundstudium absolvieren mußte, ehe er sich einem 1 1/2-jährigen Aufbaustudium in einer der drei Fachabteilungen Mechanik, Chemie und Hüttenkunde bzw. Schiffsbau widmen konnte. Zulassungsbedingung war nun das Abiturzeugnis bzw. das Abgangszeugnis einer Real- oder Gewerbeschule. Für die Studenten der Chemie und Hüttenkunde wurde das Fächerangebot erheblich erweitert: sie konnten zwischen anorganischer, organischer und metallurgischer Chemie wählen, ferner zwischen Mineralogie, Geognosie, chemischer Technologie, Photochemie, Maschinenlehre, Übungen im Entwerfen chemischer Anlagen usw. Auch gab es als Spezialität Unterricht in Fächern wie Färberei und Druckerei. Infolge dieser Reorganisation kam das Gewerbeinstitut seit 1860 dem Typ dem Polytechnikums schon sehr nahe, was man nach außen durch die 1866 erfolgte Umbenennung in "Gewerbeakademie" zu dokumentieren suchte. Vgl. Nottebohm (1871); Schröder-Werle (1979); Ruske (1979).
- 20) Graebe (1905i), S. 7.
- 21) Es ist vielleicht nicht unwichtig darauf hinzuweisen, daß sich gerade Chemiker wie Graebe und Liebermann, die am eigens zur Förderung der gewerblichen Wirtschaft gegründeten Berliner Gewerbeinstitut arbeiteten, beim Aufbau von Industriekontakten besonders leicht taten, leichter jedenfalls als mancher Universitätschemiker, der zunächst noch einem traditionell eher idealistisch geprägten Wissenschaftsbild angehangen haben mag und aus diesem heraus jede praxis- und zweckorientierte Forschung verachtete.
- 22) In diesem Sinne schrieb Baeyer einmal an Kekulé: "Ich habe mir übrigens mit Ausnahme von Graebe alle Assistenten selber heranbilden müssen und bin dabei im Ganzen gut gefahren.", vgl. A. Baeyer an A. Kekulé, Berlin 22.3.1871, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.
- 23) C. Graebe an die Eltern, Berlin 25.2.1866, SSDM 1933-78/11. Mit dem bescheidenen Jahresgehalt von 300 Talern verdiente Graebe genau die Hälfte dessen, was Baeyer für seine Dozententätigkeit am Gewerbeinstitut bezog. Folglich war Graebe auch in der Berliner Zeit immer noch auf finanzielle Unterstützung durch sein Elternhaus angewiesen, die ihm allerdings bereitwillig gewährt wurde. Somit finden sich auch aus diesen Jahren noch Briefe wie der folgende: "Zu meinem Schreck sehe ich, daß meine Kasse sich trotz meines einfachen Lebens sehr geleert. Freilich habe ich ziemlich viel im Laboratorium gebraucht. ... Ich würde Euch dankbar sein, wenn ich bis Ende dieses Monats einen Zuschuß zu meiner Kasse erhalten würde.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 14.3.1866, SSDM 1933-78/11. Vgl. auch Kap. 1, Anm. 32.

- 24) C. Graebe an die Eltern, Berlin 31.12.1865, SSDM 1933-78/10. In Graebes Briefen aus den Jahren 1865-1869 findet sich, so wie in dem vorliegenden, meist die Schreibweise "Bayer" statt "Baeyer".
- 25) Vgl. hierzu: C. Graebe an die Eltern, Berlin 17.10.1866, SSDM 1933-78/11. Graebe war sich zu diesem Zeitpunkt aber noch nicht ganz schlüssig über seinen weiteren Werdegang, denn im Juni 1867 überlegte er wiederum: "Ich sehe immer neue Beweise wie schwer es für Chemiker ist anzukommen und habe mir schon manches Mal Vorwürfe gemacht, daß ich in Höchst nicht ein en zweiten Versuch unternommen hatte, ob ich die Anilinfarbenfabrikation ver- trage.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 8.6.1867, SSDM 1933-78/12.
- 26) C. Graebe an die Eltern, Berlin 14.1.1866, SSDM 1933-78/11. Vgl. auch C. Graebe an die Eltern, Berlin 21.4.1866, SSDM 1933-78/11.
- 27) **Baeyer (1905)**, Bd. 1, S. XVIIIff.
- 28) Vgl. **Kekulé (1865a)**. Bis in die fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts wurde der Terminus "aromatisch" zur Kennzeichnung stark riechender oder schmeckender Substanzen gebraucht, wie sie in Apotheken - im 12. Jahrhun- der wurden die Apotheker in Venedig bezeichnenderweise sogar "Aromatarii" genannt - oder Drogerien erhältlich waren. Natürlich gehörte chemisch ge- sehen der größte Teil der so bezeichneten Substanzen in Wirklichkeit zur Gruppe der Terpene. Erst als Hofmann den Begriff "aromatisch" seit 1855 nicht mehr für eine durch bestimmte Sinneswahrnehmungen definierte Gruppe von Verbindungen benutzte, sondern nur noch Benzolderivate so bezeichnete, d.h. ein chemisches Kriterium zugrunde legte, bürgerte sich dieser Sprach- gebrauch allgemein ein.
- 29) Zur Bedeutung der aromatischen Verbindungen für die Entwicklung der Farb- stoffindustrie vgl. **Beer (1959)**.
- 30) Zur Bedeutung der aromatischen Verbindungen für die Entwicklung der Erd- ölindustrie vgl. **Rabkin (1977)**.

9.3. Der Leitfaden: Kekulé's Benzoltheorie

- 31) Über die Geschichte der Kekulé'schen Benzoltheorie gibt es eine Fülle von Literatur, nicht zuletzt, weil 1965 weltweit des hundertjährigen Jah- restages ihrer Veröffentlichung gedacht wurde. Bzgl. ausführlicherer Details vgl. z.B. **Rasch (1965)**; **Benfey (1966)**; **Rocke (1985)**.
- 32) Der Begriff der "Verwandtschaftseinheit" entsprach dem Begriff der "Va- lenz".
- 33) Zu den von Kekulé verwendeten Molekülmodellen und zum Einfluß, die sie auf die verschiedenen Formulierungen des Benzol hatten, vgl. **Gillis (1967)**; **Ramsay (1974)**.
- 34) Vgl. **Gillis (1967)**; **Ramsay (1974)**. Da der junge van't Hoff von Herbst 1872 bis Frühling 1873 bei Kekulé in Bonn studierte und dort die von Keku- lé benutzten tetraedrischen Atommodelle kennengelernt haben dürfte, ist nicht völlig auszuschließen, ob diese Modelle ihn nicht in irgendeiner Weise bei der Entwicklung der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom inspiriert haben. Diese Vermutung äußerte bereits der Kekulé-Biograph Ri- chard Anschütz (1852-1937), vgl. **Anschütz (1929)**, Bd. 1, S. 359.

- 35) Kekulé ging bei der Entwicklung der Oszillationstheorie davon aus, daß sich die Atome in den Molekülen dauernd bewegen, d.h. innerhalb gewisser Gleichgewichtslagen so schwingen, daß die direkt miteinander verbundenen Atome aneinander prallen. Da die Wertigkeit eines jeden Atoms nun auf der Anzahl der Stöße beruhen sollte, die es in einer Zeiteinheit durch seine Nachbaratome erfuhr, so bedeutete das für den speziellen Fall des Benzols, daß jedes C-Atom außer mit dem Wasserstoff mit zwei anderen Kohlenstoffatomen zusammenstoßen mußte: in der ersten Zeiteinheit z.B. einmal mit dem rechten und zweimal mit dem linken Nachbar-C-Atom, und in der folgenden Zeiteinheit genau umgekehrt. Diese beiden Phasen der Atombewegung sollten sich nach Kekulé durch die folgenden beiden "Grenzzustände" darstellen lassen:



Unter Zugrundelegung dieser Betrachtungsweise gab es natürlich keinen Unterschied zwischen den beiden Ortho-Positionen 1,2 und 1,6. Vgl. hierzu: **Kekulé (1872)**, S. 88; **Russell (1971)**, S. 254ff. Kekulé's Vorstellung, generell eine "Bewegung der Atome im Molekül" anzunehmen, wurde von Graebe bereitwillig akzeptiert, vgl. C. Graebe an C. Glaser, Königsberg 7.4.1871, SSDM 1976-29 v (4), diese Arbeit, Bd. 2, S. 315.

- 36) Vgl. **Graebe (1871b)** und Kap. 9.5.

- 37) Die Alternativen, die Zeitgenossen vorschlugen, um den Unzulänglichkeiten der Kekulé'schen Benzolformel aus dem Wege zu gehen, werden z.B. bei **Sche-
llar (1966)** vorgestellt. Vgl. auch **Russell (1971)**, S. 247ff.

9.4. Der Einfluß Baeyers und Kekulé's auf Graebes Berliner Arbeiten

- 38) A. Baeyer an A. Kekulé, Berlin 26.4.1865, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.

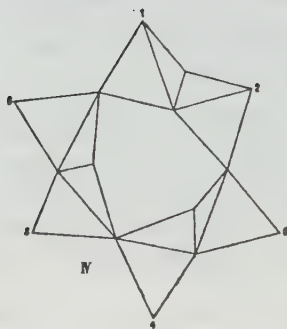
- 39) Während wir heute daran gewöhnt sind, daß ein Lehrbuch immer ein wenig hinter dem aktuellen Forschungsstand hinterherhinkt, weil es sich als kritische Auswahl und systematisch geordnete Zusammenfassung dessen, was "wirklich gesichert ist", versteht, trugen die Chemielehrbücher in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts nicht selten den Charakter von Originalpublikationen, in denen die neuesten theoretischen Konzepte entwickelt und richtungsweisende Voraussagen erstmals dargelegt wurden. Immer wieder hatte sich bemerkbar gemacht, daß ein Gebiet, das behandelt werden sollte, noch zu sehr im Fluße war und Überall Fakten fehlten, so daß die Autoren wiederholt genötigt waren, bestimmte Fragen im Hinblick auf ihr Lehr- oder Handbuch erst eigens zu klären bzw. klären zu lassen. Es ist zu vermuten, daß Kolbe, der im speziellen Teil seines "Kurzen Lehrbuches der organischen Chemie" (1854) nicht die einfachsten, sondern die am besten erforschten Verbindungen zuerst abhandelte, dieses Gliederungsprinzip auch wegen eben dieser Schwierigkeiten wählte. Jedenfalls wird verständlich, warum ein Autor wie Kekulé seinem einmal gewählten theoretischen Konzept so oft untreu wurde und sich in Widersprüche zu eigenen früheren Aussagen verstrickte: Die ersten beiden Bände des Kekulé'schen Lehrbuches erschienen

zwischen 1859 und 1866 und, wie es damals üblich war, in mehreren kleinen "Lieferungen" zu etwa 240 Seiten. Da er aber stets darum bemüht war, die neuesten Forschungsergebnisse in die noch zu erscheinenden Lieferungen einzuarbeiten, mußte sich seine eigene Weiterentwicklung zwangsläufig auch in seinen Lehrbuchtexten widerspiegeln.

- 40) A. Kekulé an A. Baeyer, Gent 29.11.1866, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.
- 41) A. Baeyer an A. Kekulé, [Oktober 1869], Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.
- 42) A. Kekulé an A. Baeyer, Gent 10.4.1865, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt. Auf koordinierende Absprachen zwischen Baeyers und Kekulé's Labor weist auch eine Bemerkung Graebes hin, der in einem Brief an die Eltern schrieb: "Da ich fortwährend mit den Arbeiten aus Kekulé's Laboratorium in Conflict komme, so werde ich die Gelegenheit ... benutzen, um mich über fernere Arbeiten zu verständigen.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 2.4.1866, SSDM 1933-78/11.
- 43) Vgl. Schütt (1975).
- 44) Vgl. Kap. 9.5.
- 45) Vgl. C. Graebe an A. Kekulé, Genf 11.3.1890, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt, diese Arbeit, Bd. 2, S. 430.
- 46) Vgl. C. Graebe an E. Erlenmeyer, Berlin 15.4.1866, Schloßbibliothek Aschaffenburg, diese Arbeit, Bd. 2, S. 441.
- 47) C. Graebe an die Eltern, Berlin 2.4.1866, SSDM 1933-78/11. Die Behauptung von Duden (1928), S. 10, nach der Graebe und Kekulé einander erst im Herbst 1867 bei der Naturforscherversammlung in Frankfurt/Main kennengelernt haben sollen, ist also nicht richtig.
- 48) C. Graebe an A. Kekulé, Genf 11.3.1890, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt, diese Arbeit, Bd. 2, S. 429. Ganz ähnlich äußerte sich im Übrigen auch Carl Liebermann, Graebes prominentester Mitarbeiter aus der Berliner Zeit, gegenüber Kekulé: "Habe ich auch nicht das Glück gehabt, zu Ihren unmittelbaren Schülern zu gehören, so glaube ich doch durch meine frühen Beziehungen zu Ihrem ersten und talentvollsten Schüler Baeyer gewissermaßen noch unter Ihrem geistigen Einfluße gestanden zu haben, wie ich mich ja dann auch wiederholt bei persönlichen Begegnungen desselben zu erfreuen hatte. Was bedarf es aber der unmittelbaren Schülerschaft Ihnen gegenüber, der Sie durch die von Ihnen gespendeten Geistesgaben dieser ganzen Chemikergeneration Lehrer geworden sind und verblieben.", vgl. C. Liebermann an A. Kekulé, Berlin 17.10.1889, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.
- 49) Vgl. das Verzeichnis sämtlicher Veröffentlichungen von Carl Graebe im bibliographischen Anhang dieser Arbeit.
- 50) Braun (1921), S. 131.

2.5. Additionsreaktionen am aromatischen Kern: Die alicyclischen Verbindungen

- 51) In diesem Kapitel wird Stellenwert und Bedeutung der Graebeschen Beiträge über die Additionsreaktionen an Aromaten erstmals umfassend gewürdigt; dieses Thema wurde in der bisherigen Chemiegeschichtsschreibung eher stiefmütterlich behandelt, vgl. z.B. Hjelt (1916), S. 317; Graebe (1920), S. 315-319; Partington (1964), S. 785-786.
- 52) Die Entdeckung, daß ungesättigte Verbindungen sich in der Gasphase in Gegenwart von Nickelpulver als Katalysator bei Temperaturen von 250-300° glatt hydrieren lassen, war den Untersuchungen des französischen Chemikers Paul Sabatier (1854-1941) zu verdanken. Sabatier wurde 1912 für seine vor allem technisch ungemein wichtigen Arbeiten über Hydrierungskatalysatoren mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. 1901 gelang ihm zusammen mit seinem Mitarbeiter Jean-Baptiste Senderens (1856-1937) die Hydrierung des Benzols zum Cyclohexan. Vgl. Sabatier/Senderens (1901).
- 53) Dieses unterschiedliche Verhalten einer aliphatischen und aromatischen Doppelbindung wurde gerne von jenen als Argument angeführt, die die Kekulé'sche Benzolformel mit den alternierenden Doppel- und Einfachbindungen kritisierten und sie durch eine ersetzt sehen wollten, die auf die Formulierung von Doppelbindungen verzichtete.
- 54) Kekulé interpretierte bei der Entwicklung der Benzoltheorie fast ausschließlich das Phänomen der Substitution am aromatischen Kern, während er die Additionsreaktionen aromatischer Verbindungen nur ganz peripher behandelte.
- 55) Mitscherlich (1835). Vgl. auch die Reaktionsgleichung auf S. 88.
- 56) Herrmann (1864).
- 57) Wenn man bedenkt, daß es Graebe war, der die Additionsreaktionen des Benzols und seiner Derivate erstmals mit einem Aufsprengen der im aromatischen Edukt ursprünglich vorhandenen Doppelbindung erklärte (vgl. Kap. 9.5.2.), so wird man verstehen, daß gerade er das Entstehen von Additionsprodukten stets als stärksten Beweis für die Kekulé'sche Benzolformel wertete, die er von jeher allen sonst noch vorgeschlagenen Varianten vorzog. Auch das dreidimensionale Benzolmodell, das er 1902 vorschlug - um die Jahrhundertwende gab es dank der großen Erfolge der Stereochemie zahlreiche derartige Versuche - basierte unmittelbar auf Kekulé's Strukturformel des Benzols: In Graebes räumlichen Benzolmodell sind die sechs C-Atome tetraedrisch dargestellt, wobei die Kanten-Kanten-Verknüpfung der Tetraeder wie üblich jeweils eine Doppelbindung, die Eck-Eck-Verknüpfung dagegen eine Einfachbindung andeutete:



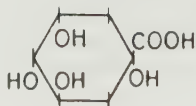
Um den alten Einwand zu entkräften, daß nach dieser Benzolformel wiederum 1,2- und 1,6-Position ungleichwertig wären, postulierte Graebe, daß sich die Doppelbindungen letztlich so umlagerten, daß das hinsichtlich des inneren Bindungszustandes stabilste Reaktionsprodukt gebildet würde. Vgl. hierzu Graebe (1902b). Zur Geschichte dreidimensionaler Benzolmodelle vgl. Rasch (1965), S. 155ff.; Sementsov (1966); Krüll (1976).

58) Graebe (1871b), S. 502.

59) Graebe/Born (1867c), S. 330.

60) Der vollständige Satz findet sich in folgendem Brief: C. Graebe an E. Erlenmeyer, Berlin 7.2.1866, Schloßbibliothek Aschaffenburg, diese Arbeit, Bd. 2, S. 437.

61) Die moderne Strukturformel der Chinasäure, einer in der Natur sehr verbreiteten Pflanzensäure, hat man sich wie folgt vorzustellen:



62) Graebe (1866a), S. 198. Gerechterweise muß gesagt werden, daß der Kolbe-Schüler Eduard Lautemann schon 1863 den Übergang von Chinasäure in Benzoesäure beobachtet hatte, vgl. Lautemann (1863). Graebe konnte Lautemanns Beobachtung allerdings verallgemeinern und noch etliche weitere Reaktionen finden, bei denen aus der Chinasäure bevorzugt ein aromatisches System entstand. Vgl. auch: C. Graebe an E. Erlenmeyer, Berlin 7.2.1866, Schloßbibliothek Aschaffenburg, diese Arbeit, Bd. 2, S. 437. Interessant an

Graebes Chinasäure-Abhandlung aus dem Jahre 1866 ist, daß er schon damals die Vermutung aussprach, daß die Terpene, die Kekulé im zweiten Band seines Lehrbuches (1866) zusammen mit den Aromaten zu den "kohlenstoffreichen" Verbindungen gerechnet hatte, möglicherweise in enger Beziehung zu den "Additionsprodukten" stünden. Mit dieser Überlegung hatte er, zumindest was die zyklischen Terpene anbelangt, natürlich nicht ganz Unrecht und führte sie 1872 in seiner Abhandlung "Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Additionsprodukte" noch weiter aus. Allerdings war die Chemie der Terpene zu jener Zeit noch zu wenig studiert, als daß derartige Assoziationen schon auf fruchtbaren Boden hätten fallen können: Der Aufschwung der Terpenchemie begann – nicht zuletzt dank Baeyers (!) Untersuchungen über die Hydroaromaten – erst Mitte der achtziger Jahre, vgl. **Hückel (1942)**.

- 63) **Graebe (1866a)**, S. 198. Graebes Formel macht deutlich, daß er wesentliche Strukturelemente der Chinasäure noch nicht erkannt hatte: Wie sein Vergleich mit der Benzoessäure zeigt, schien ihm das Vorhandensein einer Carboxylgruppe sicher zu sein. Gleichzeitig schloß er aus ihrem chemischen Verhalten aber auf die Existenz von nur **drei** alkoholischen Hydroxylgruppen. Daß in Wirklichkeit deren **vier** vorliegen, konnten Fittig (1835-1910) und Hillebrand bei ihren Versuchen, die Hydroxylgruppen, zu veräthern, 1878 erstmals mit Sicherheit beweisen, vgl. **Fittig/Hillebrand (1878)**. Erst 1891 wurden im Rahmen von Untersuchungen über die Shikimisäure Maßnahmen über die Stellung der vier OH-Gruppen am Cyclohexanring angestellt, wobei damals aufgrund bestimmter Derivatisierungsversuche nur die Stellung des 1-, 3- und 4-Hydroxyls schon richtig angegeben werden konnte, während noch nicht zu entscheiden war, ob das vierte Hydroxyl in 2- oder 5-Position saß, vgl. **Eykman (1891)**, S. 1296-1303, insbes. S. 1302. Im Jahre 1932 gelang es dann, die Stellung des vierten Hydroxyls zweifelsfrei zu bestimmen und zugleich auch die Konfiguration der Chinasäure zu beweisen, vgl. **Fiischer/Dangschat (1932)**.
- 64) **Graebe (1866a)**, S. 198.
- 65) Baeyer unterbrach die Studien über die Mellitsäure im Jahre 1873 zugunsten seiner Phthalein- und Indigoarbeiten. Allerdings nahm er sie 1886, dabei unmittelbar an Graebes Vorarbeiten anknüpfend, wieder auf und schloß sie 1892 endgültig ab, nicht ohne daraus sehr weitreichende Schlußfolgerungen über die Konstitution des Benzols gezogen zu haben. Zur Bedeutung der Baeyerschen Mellitsäure-Arbeiten vgl. **Harries (1915)**; **Dimroth (1915)**; **Huisgen (1986)**, S. 304ff. Vgl. auch diese Arbeit, Kap. 9.5.3.
- 66) A. Baeyer an A. Kekulé, Berlin 17.12.1866, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.
- 67) Vgl. dazu die einschlägigen Abhandlungen in der Ausgabe von Baeyers gesammelten Werken (1905), Bd. 1, S. 811ff. und Bd. 2, S. 1ff. Interessant ist, daß Baeyer beim Studium der Hexahydromellitsäure, die er in zwei isomeren Formen isolieren konnte, schon 1868 auf das Phänomen der cis-trans-Isomerie am Cyclohexanring stieß, ohne es damals freilich schon richtig interpretieren zu können, denn Baeyer sprach zunächst noch von "Umlagerung". Baeyer erklärte diesen "Fehler" rückschauend so: "Dagegen habe ich bei der Diskussion des Grundes der Isomerie der beiden erhaltenen Formen der Hexahydromellithsäure die Cistransisomerie nicht erkannt, obgleich ich mit den Kekulé'schen Atommodellen die Formeln im Sinne der van't Hoff'schen Theorie aufgebaut hatte. Es verhinderte mich daran die von Kekulé herstammende Vorstellung, daß die Valenzen des Kohlenstoffatoms gegenseitig ihren Platz ohne weiteres austauschen können". Vgl. **Baeyer (1905)**, Bd. 1, S. XXXII.

- 68) Es muß darauf hingewiesen werden, daß bis zur Jahrhundertwende allgemein die Schreibweise "Phtalsäure", Naphtalin", "Phtalein", usw. (statt modern: "Phthalsäure", Naphthalin", Phthalein", usw.) üblich war.
- 69) Baeyer (1905), Bd. 1, S. XXXII. Ganz ähnlich äußerte sich Baeyer 1890 im fünften Teil seiner Abhandlung "Über die Konstitution des Benzols". Vgl. Baeyer (1905), Bd. 2, S. 145f.
- 70) Graebe/Born (1867c), S. 333. Auf diese wichtige Schlußfolgerung griff Graebe im Jahre 1869 zurück, als er versuchte, die absolute Stellung der Substituenten wenigstens für die drei isomeren Phthalsäuren zu ermitteln, vgl. Graebe (1920), S. 298-304, insbes. S. 299 und Kap. 9.6.1., Anm. 122. Die drei Phthalsäuren waren die ersten Stellungsisomeren des disubstituierten Benzols, deren Konfiguration als gesichert gelten konnte. Sie stellten damit ein wichtiges Bezugssystem dar bei späteren Versuchen, die Stellung der Substituenten am Benzolring zu bestimmen.
- 71) Diesen Sachverhalt betonte schon Meyer (1890), S. 7f., sowie Graebe in seiner Chemiegeschichte. Vgl. Graebe (1920), S. 391.
- 72) Die Bildung von Maleinsäureanhydrid erklärte van't Hoff 1875 mit folgenden Worten: "Malein- und Fumarsäure stellte ich mittels der Fig. VII und Fig. VIII dar; es ist klar, daß (wie bei der Phtalsäure) die benachbarte Lagerung der Karboxylgruppen in Fig. VII leicht zur Abspaltung von Wasser und Bildung des Anhydrids, Fig. IX, führen muß; das ist tatsächlich einer der Hauptunterschiede.



Fig. VII.

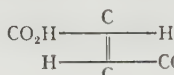


Fig. VIII.

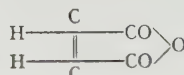


Fig. IX.

zwischen den genannten Säuren." Zitiert nach: Cohen (1912), S. 113.

- 73) Graebe (1871b) und Kap. 9.5.
- 74) Vgl. Graebe (1869e), S. 27; Hjelt (1916), S. 308; Graebe (1920), S. 299. Vgl. auch Schütt (1979), S. 132.
- 75) Graebe (1871b), S. 503-504.
- 76) Vgl. Huisgen (1986).

9.5.1. Kekulé's Vorstellungen über die Konstitution alicyclischer Verbindungen

- 77) Wie ein Blick in den zweiten Teil des Erlenmeyerschen Lehrbuches der Organischen Chemie zeigt, der von Richard Meyer (1846-1926) geschrieben wurde und 1882 erschien, wußte man auch 1882 noch immer sehr wenig über die "Additionsproducte der aromatischen Verbindungen". Vgl. Meyer (1882), S.24ff.

- 78) Kekulé (1866a), S. 520. Ein paar Seiten vorher findet sich in Kekulé's Lehrbuch allerdings auch eine Passage, in der die Existenz von Übergangsformen zwischen aromatischen und aliphatischen Substanzen fast gelegnet wird: "Uebergänge aromatischer Substanzen in Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper, und umgekehrt Umwandlungen von Fettkörpern in aromatische Substanzen, oder wenigstens Umwandlungen der Art, die durch verhältnissmässig einfache Reactionen hervorgebracht würden, sind bis jetzt, wenigstens mit Sicherheit, nicht bekannt." Vgl. Kekulé (1866a), S. 493.
- 79) Kekulé (1866a), S. 520.
- 80) Kekulé (1866a), S. 520.
- 81) Kekulé (1866a), S. 532f.
- 82) Kekulé (1866a), S. 532f.
- 83) Graebe (1866a), S. 198, Vgl. Kap. 9.5., Anm. 64.
- 84) Vgl. Kap. 9.5.2. und Kap. 9.6.1.
- 85) Kekulé (1866a), S. 494.
- 86) Kekulé (1866a), S. 543.
- 87) Kekulé (1866a), S. 543.

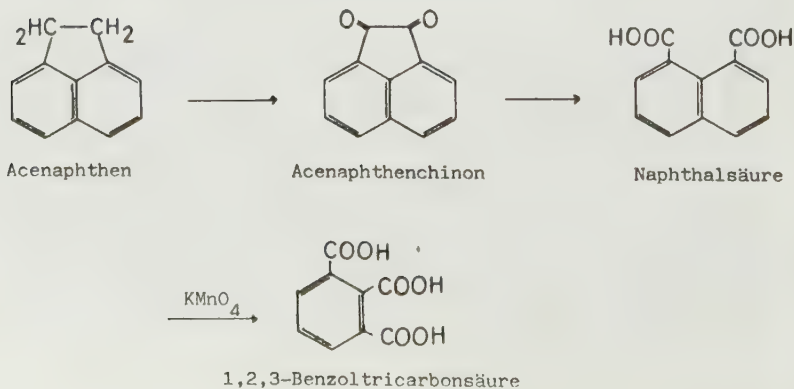
9.5.2. Graebes Vorstellungen über die Konstitution hydroaromatischer Verbindungen

- 88) Graebe/Born (1867c), S. 334. Graebe konnte sich hierbei allerdings auf Vorversuche stützen, die sein Mitarbeiter Born schon 1866 gemacht hatte, vgl. Baeyer (1905), Bd. 1, S. XXXII und S. 814, sowie *ibid.*, Bd. 2, S. 145f.
- 89) Die von Graebe im Jahre 1867 beschriebene Hydrophthalsäure dürfte, wie Baeyer im Jahre 1890 angab, in Wirklichkeit ein Gemisch des Di- und Tetrahydroproduktes gewesen sein, vgl. Baeyer (1905), Bd. 2, S. 146. Baeyer gelang es schon 1871, die Phthalsäure bis zur Hexahydrophthalsäure zu reduzieren.
- 90) Graebe/Born (1867c), S. 331. Daß die Bereitschaft der Benzolcarbonsäuren, Hydrierungsreaktionen einzugehen, abhängig ist von der Zahl der vorhandenen Carboxylgruppen, konnte Baeyer im gleichen Jahr bestätigt finden, als er durch Natriumamalgam-Reduktion aus der Mellitsäure $C_6(COOH)_6$ in einer sehr leicht verlaufenden Reaktion die sechsbasische Hexahydromellitsäure $C_6H_6(COOH)_6$ darstellen konnte. Baeyer gelang es kurz darauf, die Reihe der stufenweise carboxylierten Benzolcarbonsäuren fast vollständig mit ihren jeweiligen Reduktionsprodukten zu korrelieren, und wies in diesem Zusammenhang darauf hin, daß die Beständigkeit der Hydrobenzolcarbonsäuren mit der Zahl der Carboxyle deutlich zunimmt. Bei der Diskussion ihrer Konstitution übernahm er die von Graebe gemachte Annahme, daß der Wasserstoff an diejenigen C-Atome des Benzolrings tritt, an denen sich auch die Carboxylgruppen befinden.

- 91) Graebe/Born (1867c), S. 331f.
 92) C. Graebe an A. Kekulé, Berlin 15.1.1867, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt. Vgl. diese Arbeit, Bd. 2, S. 408.
 93) Graebe (1868i), S. 66.
 94) Graebe/Born (1867c), S. 333.
 95) Graebe (1868i), S. 70
 96) Graebe (1868i), S. 70f.
 97) Kekulé (1866a), S. 494. Vgl. Kap. 9.5.1., Anm. 85.
 98) Graebe (1868i), S. 68.
 99) Graebe (1868i), S. 69.

9.5.3. Stellenwert und Bedeutung der Graebeschen
 Untersuchungen über die "Additionsprodukte"
 der aromatischen Verbindungen

- 100) Vgl. Ullmann (1921), Bd. 9, S. 3-9; S. 499-625.
 101) Vgl. z.B. Graebe/Liebermann (1868e), S. 187-189; Graebe/Liebermann (1870g), S. 265-274; Graebe (1872d), S. 678-680; Graebe/Guye (1883d); Graebe (1873d), S. 153-155; Graebe/Glaser (1872g), S. 352-360; Graebe/Caro (1871c), S. 278-281.
 102) Baeyer (1905), Bd. 2, S. 146. Graebe selbst bekam es 1893 noch einmal mit einer der von Baeyer im Jahre 1870 entdeckten carboxylierten Benzolderivate zu tun, der 1,2,3-Benzoltricarbonsäure, im Laborjargon auch Hemimelitsäure genannt: Bei der Oxidation des aromatischen Kohlenwasserstoffes Acenaphthen war er zur Naphthalsäure gelangt, die er ihrerseits zur 1,2,3-Benzoltricarbonsäure abbauen konnte, vgl. Graebe/Bossel (1893a):

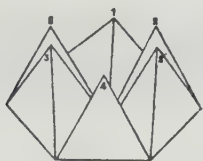


Es ist typisch für Graebe, der ja bei seinen Arbeiten immer die Spuren weiterzuverfolgen pflegte, die sich bei vorhergehenden Untersuchungen ergeben hatten, daß er 1896 noch einmal mit der 1,2,3-Benzoltricarbonsäure zu experimentieren begann. Unter den Bedingungen der seit 1877 bekannten Friedel-Crafts-Acylierung, einer Standardreaktion der organischen Chemie, versuchte er die Hemimellitsäure mit verschiedenen Benzolderivaten zu kondensieren und gelangte so zu farbigen Verbindungen, die in die Klasse der von Baeyer so gut studierten Phthaleine gehörten, vgl. **Graebe/Leonhardt (1896h)**. Da Graebe dabei eigentlich nur hinlänglich bekannte Synthesemethoden anwandte und das Ergebnis angesichts der von Baeyer bereits geleisteten Vorarbeiten nicht sehr überraschen konnte, ist dieser Untersuchung aber wohl keine besondere Originalität zuzuschreiben.

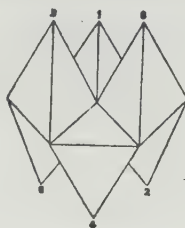
103) Vgl. **Graebe (1920)**, S. 318 und S. 403.

104) Vgl. **Russell (1971)**, S. 253f.

105) Auf der Grundlage von Baeyers zentrischer Benzolformel basierten im Übrigen zwei dreidimensionale Benzolmodelle, die um die Jahrhundertwende von E. Erlenmeyer jun. bzw. von J.E. Marsh vorgeschlagen wurden. Vgl. hierzu auch **Graebe (1902b)** und Kap. 9.5., Anm. 57:



Erlenmeyer (1901)



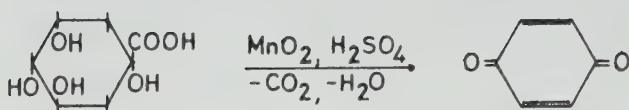
Marsh (1898)

9.6. Die Chinone

106) A. Kekulé an A. Baeyer, Gent 29.11.1866, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt. Vgl. Kap. 9.4., Anm. 40.

107) Das Kapitel, in dem Kekulé die Chinone und deren Derivate abhandelte, erschien dann aber erst im dritten Band seines Lehrbuches, der 1882 publiziert wurde. Vgl. **Kekulé (1882)**, S. 96ff.

108) Das p-Benzochinon, meist p-Chinon oder einfach nur Chinon genannt, wurde in Liebig's Laboratorium bei der Behandlung der Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten, und zwar von Alexander Woskresensky (1809-1880), der es zum Gedenken an die Darstellungsreaktion zunächst "Chinoyl" nannte, vgl. **Woskresensky (1838)**, S. 268.



Der Name "Chinoyl" wurde von Friedrich Wöhler (1800-1882) in "Chinon" abgeändert, vgl. **Wöhler (1844)**. Heute ist der Name "Chinon" eine Klassenbezeichnung für Verbindungen, die in einem Kohlenstoff-Sechsring zwei C-C-Doppelbindungen und zwei Carbonylgruppen enthalten. Sie können sich von verschiedenen kondensierten Aromaten ableiten: viele der so entstehenden Verbindungen (z.B. Naphthochinon, Phenanthrenchinon, Chrysochinon usw.) wurden übrigens von Graebe zum erstenmal untersucht.

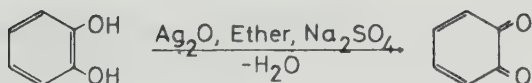
9.6.1. Graebes Chinonformel

- 109) Daß Graebe als **der** Fachmann auf dem Gebiet der Chinon-Chemie galt, wird z.B. daran deutlich, daß man es ihm überließ, die Artikel "Chinon" und "Chinone" in dem von Hermann von Fehling (1812-1885) herausgegebenen "Neuen Handwörterbuch der Chemie" zu verfassen, vgl. **Graebe (1875d)**; **Graebe (1875e)**.
- 110) Besonders deutlich läßt sich dies an Kolbes "Lehrbuch der Organischen Chemie" (1854), S. 455 ff. nachweisen: Dort wurde unter der Kapitelüberschrift "Chinon" z.B. auch das "Hydrochinon" abgehandelt.
- 111) **Limpricht (1862)**, S. 673.
- 112) **Kekulé (1866b)**, S. 134-135. Es gehört zu den vielen, schwer interpretierbaren Unstimmigkeiten in Kekulé's Werk, daß die entsprechende Passage im zweiten Band seines Lehrbuches viel vorsichtiger formuliert ist: Dort ist nur noch davon die Rede, daß "die offene Kette vielleicht im Chinon, im Chloranil und den wenigen Körpern anzunehmen ist, die zu beiden in näherer Beziehung stehen". Vgl. **Kekulé (1866a)**, S. 496.
- 113) **Graebe (1868h)**, S. 4.
- 114) **Kekulé (1866b)**, S. 132.
- 115) **Graebe (1868h)**, S. 2-3
- 116) **Graebe (1867a)**, S. 40-41; **Graebe (1868h)**, S. 3ff.
- 117) Graebe schrieb seine "Peroxidbrücke" in Summenformeln auch mit der Abkürzung (O_2) und deutete mit den **zwei** "Anführungsstrichen" am Elementsymbol an, daß **zwei** Wasserstoffäquivalente durch die "Peroxidgruppe" gebunden werden können. Diese Schreibweise war 1854 von William Odling (1829-1921) eingeführt worden, vgl. **Partington (1964)**, S. 462; **Russell (1971)**, S. 54.

118) Graebe (1868h), S. 4-6.

119) Graebe (1868h), S. 6.

120) Graebe (1868h), S. 61. Die Existenz von m-Chinonen wurde allerdings zeitweise sehr ernsthaft in Erwägung gezogen, insbesondere von Arthur Hantzsch (1857-1935), vgl. Hantzsch (1906); Hantzsch (1907), S. 339ff. Erst das moderne Verständnis der Bindungsverhältnisse in Chinonen ermöglichte die Erkenntnis, daß die Existenz eines m-chinoiden Systems prinzipiell unmöglich ist. Sehr wohl läßt sich dagegen das o-Benzochinon darstellen, allerdings unter Anwendung bestimmter präparativer Raffinessen: Die entsprechende Reaktion gelang Richard Willstätter (1873-1942) im Jahre 1904: Willstätter hatte erkannt, daß man das extrem wasserempfindliche o-Benzochinon nur in absolut wasserfreiem Medium gewinnen könne. Folglich oxidierte er das Brenzcatechin in absolutem Ether mit scharf getrocknetem Silberoxid, wobei er Natriumsulfat zusetzte, um das entstehende Wasser abzufangen, vgl. Willstätter/Pfannenstiehl (1904):



Brenzcatechin

o-Benzochinon

121) Graebe (1868h), S. 61.

122) Graebe/Born (1867c), S. 333. Vgl. Kap. 9.5., Anm. 70.

123) Graebe (1868h), S. 62. Aus dieser falschen Zuordnung des Hydrochinons als 1,2-Dihydroxyderivat des Benzols resultierte, daß Graebe das Brenzcatechin fälschlicherweise als 1,3-Derivat ansah und auch das Resorcin unrichtig zuordnete, d.h. als 1,4-Derivat auffaßte. Erst 1874 konnte als gesichert gelten, daß das Hydrochinon ein 1,4-Derivat, das Brenzcatechin ein 1,2-Derivat und Resorcin ein 1,3-Derivat des Benzols ist. Vgl. Schütt (1979), S. 133.

9.6.2. Fittigs Chinonformel

124) Fittig (1873). Die gleiche Reaktion war unabhängig auch von Theodor Zincke (1843-1928) gefunden worden, vgl. Zincke (1873).

125) Diese Reaktion wurde ironischerweise sogar von Graebe und Liebermann zuerst beschrieben, vgl. Graebe/Liebermann (1870c), S. 634.

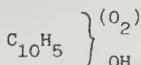
- 126) **Fittig (1873)**, S. 168. Fittig bezieht sich dabei auf einen Passus, der in folgender Abhandlung Graebes zu finden ist: **Graebe (1873a)**, S. 66.
- 127) Die Vorstellung, daß das Anthrachinon als ein spezielles Chinon aufzufassen sei und nicht in die gleiche "Klasse" gehöre wie alle anderen damals bekannten Chinone, kam Graebe natürlich nicht ohne Grund. Das Anthrachinon nimmt nämlich in der Tat eine Art Mittelstellung zwischen den Chinonen und Diketonen ein und hat insofern keinen typischen Chinoncharakter, als es im Gegensatz zum p-Benzochinon z.B. sehr stabil ist und von Oxidationsmitteln nur schwer angegriffen wird. Es ist durchaus logisch, daß Graebe dieses abweichende Verhalten mit der Annahme eines "Zwei-Klassen-Systems" innerhalb der chinoiden Verbindungen zu erklären versuchte: "Nach diesen Beobachtungen ist es wohl zweifellos, dass Chrysochinon mit dem Benzochinon, Naphtochinon und Phenanthrenchinon in eine Klasse von Verbindungen gehört. Vom Anthrachinon dagegen wird es mir in Folge des Studiums obiger Chinone immer wahrscheinlicher, dass es nicht in so naher Beziehung zu denselben steht und dass dasselbe ... als Doppelketon zu betrachten sei. In Betreff der übrigen Chinone scheint mir dagegen die Formel, der ich in meiner Arbeit über die Chinongruppe den Vorzug gab, immer noch diejenige zu sein, welche dem Verhalten am besten Rechnung trägt.", vgl. **Graebe (1874c)**, S. 785. Interessant als Reaktion auf Graebes Standpunkt ist die Arbeit von **Fittig/Siepermann (1876)**.
- 128) Die Erkenntnis, daß das Hydrochinon in Wirklichkeit ein 1,4-Dihydroxybenzol ist, ergab sich mehr oder weniger gleichzeitig aus den Arbeiten von Wilhelm Körner (1839-1925), Peter Griess (1829-1888), Theodor Petersen (1836-1918) und denen des Graebe-Mitarbeiters Heinrich Salkowski (1846-1929). Seit 1874 wurde die neue Zuordnung allgemein akzeptiert, vgl. **Schütt (1979)**, S. 133.
- 129) **Graebe (1891e)**, S. 17.
- 130) **Graebe (1891e)**, S. 17.
- 131) **Graebe (1891e)**, S. 17.
- 132) **Graebe (1891e)**, S. 17.
- 133) **Meyer/Jacobson (1902)**, S. 439.
- 134) Das wird besonders deutlich an den verschiedenen Auflagen der Organik-Lehrbücher von August Bernthsen (1855-1931), Otto Diels (1876-1954), Paul Karrer (1889-1971) und anderen. Natürlich ist in diesem Zusammenhang die Frage zu stellen, ob Graebe selbst zeitlebens an seiner "Peroxidformel" festhielt oder sich nicht doch irgendwann der Fittigschen Schreibweise anschloß. In der Tat trifft das letztere zu, denn in der Abhandlung von **Graebe/Hess (1905e)** wird das 2,6-Dimethoxychinon in der modernen "Diketon-Formulierung" angegeben.
- 135) Interessanterweise genügten chemische Argumente allein nicht, um Graebes "Peroxidformel" zu Fall zu bringen. Sie hielt sich, obwohl 1884 z.B. festgestellt wurde, daß Chinone Carbonylreaktion zeigen und mit Hydroxylamin zu Monoximen bzw. Dioximen reagieren können. Auch die von Julius Bredt (1855-1937) im Jahre 1913 aufgestellte "Bredtsche Regel", nach der Doppelbindungen an Brückenkopf-C-Atomen bicyclischer Verbindungen mit kleinen Ringen wegen zu großer Baeyer-Spannung nicht existieren, konnte Graebes "Peroxidformel" zunächst nicht den Todesstoß versetzen.

9.6.3. Bedeutung der Chinon-Untersuchungen für Graebes Oeuvre

- 136) Decker (1911).
- 137) Graebe (1920), S. 328.
- 138) Einschränkung muß gesagt werden, daß eine solche Gesetzmäßigkeit sich natürlich nur auf den rein physikalischen Begriff der Farbe bezog, ohne danach zu fragen, ob diese Verbindungen neben der Eigenschaft der Farbe auch noch die des Färbevermögens besitzen.
- 139) Graebe (1868h), S. 36ff.
- 140) Hesse (1860).
- 141) Graebe (1868h), S. 36-59.
- 142) Graebe (1920), S. 328.

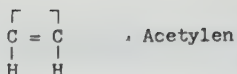
9.7. Das Naphthalin

- 143) Zur Motivation dieser Untersuchungen vgl. im einzelnen Graebe (1868a), S. 36; Graebe (1869f), S. 10; Graebe (1920), S. 328. Zu den von Graebe untersuchten Naphthalinderivaten gehörten etliche Verbindungen, die schon von Auguste Laurent (1808-1853) im Jahre 1833 beschrieben und analysiert worden waren. Wichtig für sein späteres Werk war die in diesem Zusammenhang ebenfalls in den Kreis der Betrachtungen einbezogene "Naphthalinsäure", die 1865 von Carl Alexander von Martius (1838-1920) und Peter Grieß (1829-1888) isoliert worden war und allgemein für ein Isomeres des Alizarins gehalten wurde. Graebe identifizierte die Verbindung als "Oxy-naphthochinon"



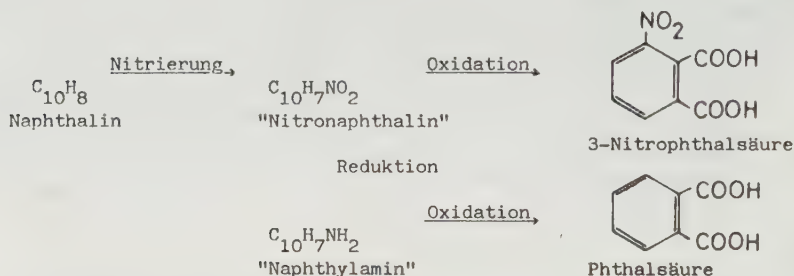
und behielt sich vor, sie in einer späteren Abhandlung ausführlicher zu studieren, womit der Anstoß zu seiner berühmten Arbeit über das Alizarin gegeben war. Vgl. Graebe (1868f), S. 116 und Kap. 9.8.1.

- 144) Graebe stützte sich dabei vor allem auf den Befund, daß die Naphthochinonderivate wie die entsprechenden Benzochinonderivate zu farblosen Hydroxyverbindungen zu reduzieren waren und sich bei Behandlung mit Chlorierungsmitteln in ein perchloriertes aromatisches System verwandelten.
- 145) Vgl. Erlenmeyer (1866), S. 346. In dieser Abhandlung hatte Erlenmeyer aus der Tatsache, daß sich Acetylen zu Benzol polymerisieren ließ, gefolgert, daß das Acetylen als erste aromatische Grundsubstanz zu betrachten sei und die Benzolformel folglich analog der Acetylenformel geschrieben werden müsse:



Konsequent weitergedacht, führten diese Betrachtungen zu der in Abb. 35 wiedergegebenen Naphthalinformel.

- 146) Drei Genfer Mitarbeitern Graebes gelang im Jahre 1879 sogar ein noch einfacherer "chemischer Strukturbeweis" für das Naphthalin, der hier kurz skizziert werden soll: Da das Naphthalin mit der Summenformel C_{10}H_8 bei der Nitrierung ein "Nitronaphthalin" $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ lieferte, das seinerseits zur - hinsichtlich seiner Konstitution bereits bekannten - 3-Nitrophthalsäure oxidiert werden konnte, war zu schließen, daß das "Nitronaphthalin" einen nitrierten Benzolring enthalten mußte. Dasselbe "Nitronaphthalin" lieferte bei der Reduktion ein "Naphthylamin" $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$, das zu Phthalsäure, einer hinsichtlich ihrer Konstitution ebenfalls bekannten Verbindung, weiteroxidiert werden konnte. Folglich mußte das "Nitronaphthalin" neben einem nitrierten auch einen unsubstituierten Benzolring enthalten, d.h. also aus **zwei** Benzolringen zusammengesetzt sein:

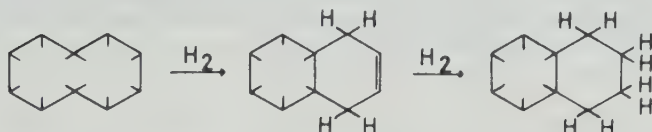


Vgl. Graebe (1920), S. 330.

- 147) Graebe formulierte seine Naphthalinformel ganz klar in Anlehnung an Kekulé's Benzolformel. Es gab aber auch Versuche, sich das Naphthalin auf der Basis der von Baeyer vorgeschlagenen zentrischen Benzolformel (vgl. Abb. 28) vorzustellen: Das probierte z.B. Eugen Bamberger (1857-1932), der im Jahre 1890 eine Naphthalinformel postulierte, in der keine direkte Bindung zwischen jenen zwei Kohlenstoffatomen existieren sollte, die beiden Benzolkernen gemeinsam waren. Anders als Erlenmeyer bzw. Graebe ging Bamberger also **nicht** von der Voraussetzung aus, daß das Naphthalin aus zwei intakten Benzolringen aufgebaut sei:



Zu dieser Annahme bewog ihn die Tatsache, daß das Naphthalin viel leichter zu Di- und Tetrahydroderivaten reduziert werden konnte als das Benzol, aus dem es sich angeblich zusammensetzen sollte. Mit der Aufnahme von vier Wasserstoffatomen war aber offenbar eine Grenze erreicht, denn die weitergehende Hydrierung des Naphthalins erwies sich wieder als ähnlich schwierig wie beim Benzol. Deshalb glaubte Bamberger, daß eines der beiden zentrischen Systeme des Naphthalins in genau dem Moment zu einem "echten" Benzolkern mit sechs zentrischen Bindungen wird, in dem im anderen System die zentrischen Bindungen gelöst werden:



Vgl. **Bamberger (1890)**. Das Problem einer geeigneten Darstellungsmethode für Dihydronaphthalin wird in folgendem Brief behandelt: E. Bamberger an C. Graebe, Zürich 25.10.1894, SSDM 1976-29 Z.

148) **Graebe (1868f)**, S. 117.

149) **Graebe (1868f)**, S. 117.

150) Vgl. **Graebe (1867a)**, S. 40; **Graebe (1868h)**, S. 12-13 und S. 22-23.

151) Daß Graebes Strukturbeweis des Naphthalins als "Meisterleistung" seines Forscherlebens gewertet wurde, zeigt sich daran, daß man gerade diese Untersuchung herausgriff, um sie auf einer Gold-Plakette, mit der Graebe im Jahre 1903 geehrt wurde, schematisch darzustellen. Vgl. **Vaupel (1985)**; **Vaupel (1986)**; vgl. auch Abb. 16a.

152) **Ladenburg (1876)**, S. 36. Vgl. auch **Wreden (1876)**.

153) **Graebe (1869e)**, S. 19.

154) Graebe selbst war an der Erschließung der Chemie mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe maßgeblich beteiligt und untersuchte z.B. die in bestimmten Fraktionen des Steinkohlenteers vorkommenden kondensierten Aromaten Anthracen, Phenanthren, Fluoren, Chrysen, Acenaphthen, Pyren und Picen. Vgl. auch Kap. 11.2.2.3.

155) **Graebe (1869e)**, S. 25.

156) **Faraday (1826)**.

157) **Merz (1868)**.

**9.7.1. Die industrielle Bedeutung von Graebes Arbeiten
über das Naphthalin und seine Derivate**

- 158) Vgl. Kap. 9.6.3.
- 159) Caro (1892), S. 982ff. und S. 1088ff.
- 160) Bernthsen (1912), S. 1996f.; Ullmann, Bd. 8 (1920), S. 27; Graebe (1920), S. 331.
- 161) Graebe (1920), S. 361. Die Azofarbstoffe gewannen nach 1888 erheblich an Bedeutung und entwickelten sich zur größten Farbstoffgruppe überhaupt. Graebe gibt an, daß von 273 Farbstoffen im Jahre 1888 141 Azofarbstoffe waren, während im Jahre 1914 von 923 Farbstoffen ganze 492 dieser Gruppe angehörten, vgl. Graebe (1920), S. 364.
- 162) Vgl. Kap. 9.8.
- 163) Zur Geschichte der "Orangés" vgl. Bernthsen (1912), S. 2016ff.; Graebe (1920), S. 361f.; Heines (1958), S. 189f.
- 164) Vgl. Graebe-Feier (1903), S. 93ff. und S. 121ff.
- 165) C. Graebe an H. Caro, Genf 7.3.1880, SSDM 2027, diese Arbeit, Bd. 2, S. 90.
- 166) C. Graebe an H. Caro, Genf 7.3.1880, SSDM 2027, diese Arbeit, Bd. 2, S. 90.
- 167) C. Graebe an H. Caro, Genf 7.6.1880, SSDM 2030, diese Arbeit, Bd. 2, S. 92.
- 168) Vgl. Kap. 9.8.2.3.a.
- 169) Vgl. Kap. 9.7.
- 170) Ullmann, Bd. 9 (1921), S. 157-160. Dort wird mehrfach auf Graebes Arbeiten zur Chemie der Phthalsäure und ihrer Derivate hingewiesen.
- 171) Vgl. Graebe (1887g); Graebe (1896d); Graebe (1900b); Graebe/Gourevitz (1900c). Vgl. in diesem Zusammenhang auch die Briefe von V. Villinger an C. Graebe, Ludwigshafen 16.3.1909 (SSDM 1933-111/1) und Ludwigshafen 27.4.1909 (SSDM 1933-111/2); ebenfalls auf Graebes Phthalsäure-Arbeiten beziehen sich die Briefe von R. Wegscheider an C. Graebe, Wien 21.2.1897 (SSDM 8854/1), Wien 8.3.1897 (SSDM 8854/2) und Wien 27.7.1901 (SSDM 1976-29 Q).
- 172) Le Royer (1887), S. 350.

9.8. Das Alizarin

- 173) Die Krapp-Pflanze (*Rubia tinctorum*) gehört, wie das ebenfalls dauerhafte Rotfarben liefernde echte Labkraut (*Galium verum*), die Ackerröte (*Sherardia arvensis*) und der Färber-Meister (*Asperula tinctoria*) zur Familie der Rötengewächse (*Rubiaceae*). Für die Färberei nutzbar sind von den 53 verschiedenen Arten der Gattung *Rubia* allerdings nur 4, von denen auch nur eine Art, nämlich die erwähnte *Rubia tinctorum*, in Mitteleuropa kultiviert wurde. Obwohl die ursprünglich in Vorder- und Mittelasien sowie im östlichen Mittelmeerraum heimische Pflanze schon im Altertum zum Färben von Geweben und zu medizinischen Zwecken benutzt wurde - entsprechendes ergibt sich z.B. aus den Schriften von Dioskurides oder Plinius -, ist ihr Anbau in Mitteleuropa erst seit dem 16. Jahrhundert in größerem Maßstab nachweisbar. Führend im Krappanbau waren zunächst Holland und Flandern. Erst in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts entwickelte sich Frankreich, das im Zuge seiner merkantilistischen Wirtschaftspolitik bestrebt war, den für die inländische Färberei benötigten Krapp in Frankreich selbst anzubauen, zum bedeutendsten Krapp-Produzenten Europas: Mitte des 18. Jahrhunderts wurde im nördlichen Elsaß der mittlerweile eher heruntergekommene Krapp-Anbau intensiviert und die Kultur dieser althergebrachten Färberpflanze in Südfrankreich, namentlich in der Gegend um Avignon, ganz neu eingeführt. Die südfranzösischen Boden- und Klimaverhältnisse erwiesen sich als sehr geeignet, so daß der Avignoneser Krapp den aus den anderen Anbaugebieten Europas stammenden in Kürze qualitativ und quantitativ bei weitem übertraf. Zur Geschichte des Krappanbaus in Südfrankreich vgl. Peeters (1975); Reiller (1945), S. 24f., S. 50f.; Rampaud (1982). Zur Geschichte des Krappanbaus im Elsaß vgl. Montagne (1930), S. 102-140; Dufraisse (1956/57); Mull (1974), S. 282-300; Kieffer (1974). Zur allgemeinen Geschichte der Krappkultur vgl. auch Schultz (1882), S. 927ff.; Schaefer (1940); Nixdorff/Müller (1983), S. 17.
- 174) Vgl. dazu Graebe/Liebermann (1876); Perkin (1879a); Levinstein (1883); Bistrzycki (1894); Fierz-David (1926), S. 524ff.; Wahl (1927); Fieser (1930); Ender (1969); Schuster (1969); Welsch (1969); Hückstädt (1969); Krätz (1975a); Krätz (1975b).

9.8.1. Die Konstitutionsaufklärung des Alizarins

- 175) Colin/Robiquet (1827).
- 176) Vgl. Burnett/Thomson (1968), S. 2438. Zur Farbstoffgewinnung wurden ausschließlich die etwa dreijährigen Wurzeln der Färberröte aufgearbeitet, während die krautigen Teile als Viehfutter Verwendung fanden. Am meisten Farbstoff enthält die rotgefärbte corticale Zellschicht, die zwischen der äußeren Wurzelrinde und dem holzigen Kern der Wurzel liegt. Das Alizarin selbst ist in Form der Ruberythrinsäure vorhanden, ein Glucosid, das hydrolytisch sehr leicht in das eigentlich färbende Alizarin und den Zuckerbestandteil zerfällt. Wie farbstoffreich eine Krappwurzel ist, hängt weniger von der Krapp-Art, als vielmehr von der Bodenbeschaffenheit, den jeweiligen Düngemethoden sowie vom Zeitpunkt der Ernte ab. Kieffer (1974), S. 13, gibt an, daß die Wurzeln etwa 0,4-1,6% Alizarin enthalten, Graebe/Liebermann (1876), S. 36f. sprechen von einem Farbstoffgehalt von 1-1,5%. Diese Größenordnung muß nachdrücklich betont werden, denn hierin liegt eine der Ursachen für den Erfolg des synthetischen Alizarins, das seit Mitte der siebziger Jahre im Gegensatz zum Naturprodukt 1) sehr rein 2) hochkonzentriert und 3) in definierter, reproduzierbarer Qualität hergestellt werden konnte. Zudem wurde mit dem künstlichen Alizarin auch der

Färbeprozess einfacher, denn die meist braunfärbenden Begleitfarbstoffe des Natur-Krapps machten eine ganze Reihe kostspieliger und langwieriger Nachoperationen nötig, die bei Verwendung des reineren, synthetischen Produktes entfielen und somit den Färbeprozess nicht nur erheblich verkürzten, sondern zudem auch billiger machten.

177) **Wolff/Strecker (1850)**, S. 7ff.

178) In der Frühzeit der Konstitutionsforschung war es durchaus üblich, nur aus den Bruttoformeln auf den Charakter einer chemischen Substanz zu schließen und allein aufgrund von Vergleichen zwischen ähnlichen Summenformeln Aussagen über die Verwandtschaft bestimmter Substanzen zu machen. Eine derartige, aus heutiger Sicht "unwissenschaftliche" Vorgehensweise, die aber sehr deutlich ausgedrückt, wie mangelhaft das Verständnis für die Bedeutung der chemischen Struktur noch war, konnten wir bereits an Graebes eigenen Veröffentlichungen nachweisen, vgl. Kap. 9.6.1.

179) Vgl. **Laurent (1832)**.

180) **Wolff/Strecker (1850)**, S. 14

181) Solche Syntheseveruche, die zugleich das enorme Interesse an einer Alizarinsynthese dokumentieren, hat es immer wieder gegeben, vgl. **Wolff/Strecker (1850)**, S. 16ff; **Martius/Griess (1865)**; **Depouilly/Depouilly (1866)**.

182) Vgl. **Martius /Griess (1865)**.

183) **Graebe/Liebermann (1868b)**, S. 49.

184) Eine Kurzbiographie des Geheimen Kommerzienrates Benjamin Liebermann (1812-1901) findet sich in: **Jettchen Geberts Kinder (1986)**, S. 102 (Nr. 69). Benjamin Liebermann war maßgeblich daran beteiligt, Kontakte zur chemischen Industrie zu vermitteln, als es darum ging, die Alizarinsynthese, die seinem Sohn in Zusammenarbeit mit Carl Graebe gelungen war, in die Technik umzusetzen. Vgl. Kap. 9.8.2.2.a und 9.8.2.2.b. Es ist vielleicht nicht uninteressant zu wissen, daß Benjamin Liebermann ein Onkel des Malers Max Liebermann (1847-1935) war.

185) Zur Bedeutung der Färberei-Industrie in Mülhausen/Elsaß vgl. **Fox (1984)**.

186) Carl Liebermann konnte sich für den Beruf des Koloristen nie so recht begeistern und wandte sich deshalb der wissenschaftlichen Chemie zu. Folgendes Erlebnis, das zumindest die Schwierigkeiten belegt, in der Krappfärberei einheitliche Produkte und einen gleichbleibenden Farbton herzustellen, soll ihn dazu bewogen haben, der Technik den Rücken zuzukehren: "Als ich eines Tages auf einer Kirchweih in Dornach bei Mülhausen eine Schar alter Bauernweiber die krapprosa Brusttücher unserer Fabrik tragen sah, die meinem Freunde, unserem Koloristen, seine schöne Stellung in der Fabrik gekostet hatten, weil das Rosa etwas zu bläulich ausgefallen und deshalb nicht gut verkäuflich war, wurde ich mir klar darüber, daß die Praxis nichts für mich sei, weil ich in der Beschäftigung mit solchen Fragen meinen Lebenszweck nicht erblicken konnte." Vgl. **Wallach (1918)**, S. 1139-1140. Zu dem hier zitierten Nachruf auf Carl Liebermann hat Graebe, der seinen ehemaligen Mitarbeiter natürlich besonders gut kannte, im Übrigen einiges Material beigezeichnet. Vgl. die Briefe von O. Wallach an C. Graebe, Göttingen 29.11.1916 (SSDM 1933-83/2) und Göttingen 29.12.1916 (SSDM 1933-83/3).

- 187) Wie bereits in Anm. 186 angedeutet, bedurfte es eines langen, sehr stör-anfälligen Prozesses, um den aus den Krappwurzeln gewonnenen Beizen-Farbstoff auf der Textilfaser zu fixieren. Einzelheiten des komplizierten Färbeverfahrens wurden allgemein streng geheimgehalten. Übersichtsartikel über die Geschichte der Krapp- und Türkischrotfärberei finden sich bei Krünitz (1818), S. 283; Chateau (1876); Felsen (1911); Reinking/Atayolu (1937); Haller (1938); Haller (1940); Schaefer (1940a).
- 188) Graebe-Feier (1903), S. 74.
- 189) Es ist also nicht korrekt, wenn man – wie dies oft geschieht – die "Erfindung" der Zinkstaub-Reduktionsmethode Baeyer zuschreibt, der sich selbst übrigens nie mit dieser Feder schmückte, sondern den Sachverhalt so beschrieben hat, wie es oben geschildert wurde, vgl. Baeyer (1905), Bd. 1, S. XLI. Es wäre durchaus eine eigene Untersuchung wert, die Geschichte der Zinkstaub-Reduktions-Methode, die in der Indigofärberei seit 1845 benutzt wurde (Zinkstaubküpe) nachzuvollziehen und zu schildern, welche Impulse bewirkten, daß eine in der industriellen Praxis durchaus schon seit längerem bekannte Methode den Weg in die wissenschaftlichen Laboratorien fand. Bisher ist die Chemiegeschichtsschreibung diesbezüglich nur auf die wenigen Hinweise angewiesen, die Baeyer selbst zu diesem spannenden Thema lieferte.
- 190) Willstätter, der 1915 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde, ist einer der berühmtesten Baeyer-Schüler aus der Münchner Zeit.
- 191) Willstätter (1958), S. 114–115. Die gleiche Schilderung dieses Herganges ist auch in dem Nekrolog zu finden, den Willstätter 1930 auf Graebe hielt, vgl. Willstätter (1930), S. 25. Die genaue Vorgehensweise bei der Reduktion des Alizarins durch Zinkstaub ist bei Graebe/Liebermann (1870g) S. 297ff. beschrieben. Entscheidend war, daß sie das Alizarin nicht bloß mit Zinkstaub erhitzten, sondern es über vorgelegtem, glühenden Zinkstaub sublimierten.
- 192) C. Graebe an C. Liebermann, Leipzig 20.1.1870, SSDM 1933–81/2 (2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 185.
- 193) Diese Datierung läßt sich aufgrund eines Briefes vornehmen, den Graebe am 27.2.1868 an seine Eltern schrieb. Eine längere Passage aus diesem Schreiben ist in Anm. 198 zitiert.
- 194) Graebe/Liebermann (1868b).
- 195) Die Tatsache, daß Graebe und Liebermann ihre Schlußfolgerungen nicht durch eine nochmalige Elementaranalyse des Alizarins abzusichern suchten, sollte bei den komplizierten Streitigkeiten um die Patentierung der Alizarinsynthese in Preußen noch eine wichtige Rolle spielen: Bekanntlich erhielten Graebe und Liebermann am 23.3.1869 in Preußen ein Patent auf ein Verfahren zur fabrikmäßigen Gewinnung eines "rothen Farbstoffs aus Anthracen" (Preuß. Patent Nr. IV 3790 vom 23.3.1869; s. Urkunden der BASF, Bd. 1, Blatt 36, BASF-Firmenarchiv). Dieser Patenterteilung vom 23.3.1869 war ein knapp fünfmonatiger Streit vorausgegangen – der Patentantrag selbst datierte nämlich schon vom 18.11.1868! –, bei dem die "Königlich Preussische Deputation für Gewerbe", d.h. die zuständige Patentbehörde, die verschiedensten Bedenken und Einwände gegen Graebe und Liebermanns Patentanmeldung vorgebracht hatte. Unter anderem stießen sich die maßgeblichen Herren daran, daß "die Identität desselben d.h. des künstlichen Produktes mit dem rothen Krapppigmente durch Elementaranalyse

se beider Körper" nicht nachgewiesen sei (vgl. DZA Merseburg, Rep. 120, T.D. Akten K, Nr. 302) und schrieben deshalb am 6.3.1869 an die beiden Entdecker der Alizarinsynthese: "Daß indeß der so gewonnene Farbstoff mit dem Alizarin identisch sei, ist nicht als genügend erwiesen anzunehmen; und es kann daher das Verfahren als ein Verfahren zur Herstellung von Alizarin nicht ohne Weiteres bezeichnet werden.", zit. nach Kohler (1892), S. 34. Aus diesem Grunde wurde der Patenntitel so gewählt, daß Graebe und Liebermann nicht, wie ursprünglich beantragt, ein Patent "auf eine Methode zur Darstellung von Alizarin" erhielten; vielmehr mußten sie sich nolens volens mit einer viel allgemeiner gehaltenen Formulierung einverstanden erklären, nach der ihnen nur ein Patent auf ein "Verfahren zur fabrikmäßigen Gewinnung eines rothen Farbstoffs aus Anthracen" zugestanden wurde. Ob dieser "rothe Farbstoff" mit dem Alizarin identisch sei, wurde bei diesem Patenntitel mithin offen gelassen.

196) Graebe/Liebermann (1868b), S. 49.

197) Graebe hatte aufgrund von Analogiebetrachtungen zu den ihm bekannten Verhältnissen beim Naphthalin schon 1868 die erste Strukturformel des Anthracens formuliert. Er erkannte richtig, daß es sich dabei - wie beim Naphthalin - um einen polycyclischen Kohlenwasserstoff handelte, der sich vom Naphthalin durch die Gruppe C_6H_2 unterschied. Da sich das Anthracen, wie damals schon bekannt war, aus Benzylchlorid synthetisieren und andererseits zu Phthalsäure abbauen ließ, glaubte Graebe dem Anthracen jene Formel zuschreiben zu dürfen, die wir heute dem Phenanthren zubilligen, vgl. Knp. 11.2.2.3.

198) C. Graebe an die Eltern, Berlin 27.2.1868, SSDM 1949-234.

199) Wolff/Strecker (1850), S. 19-20.

9.8.2. Die Synthese des Alizarins

200) Graebe-Feier (1903), S. 74. Mit dieser Bemerkung spielte Liebermann auf eine grundlegende Arbeit an, in der er zusammen mit Graebe zunächst einmal die Reaktivität des Anthracens gegenüber verschiedenen Reagentien studierte, vgl. Graebe/Liebermann (1868e).

201) Zu Details dieser Reaktion vgl. Houben (1929), S. 2 und S. 350.

202) Ganz in diesem Sinne pries Heinrich Caro Graebe als einen Forscher, dem es stets darum gegangen sei, "die Wahrheit nur um der Wahrheit willen" zu suchen, vgl. Caro (1913), S. 119. Niemals ist dieses Bild deutlicher gezeichnet worden als in einer Gedenkrede, die Baeyer 1903 auf seinen ehemaligen Schüler und Mitarbeiter Graebe hielt. Dort hieß es: "Als Liebig noch in Giessen die Schüler aus aller Welt um sich versammelte, da war es leicht in Ruhe und Frieden wissenschaftliche Chemie zu treiben. Es trat keine Versuchung an Liebig heran, durch Beschäftigung mit Fabrikgegenständen oder Aufgaben der Technik, der Wissenschaft die Zeit zu nehmen. Durch die Entdeckung von Graebe und Liebermann wurde aber dies Verhältnis geändert. Die Anilinfarben haben meiner Meinung nach in dieser Beziehung keine Epoche gebildet, weil ihre Natur unklar war, und ihr Entstehen als ein Ausnahmefall betrachtet wurde. Als man aber Alizarin hergestellt hatte, da ergab sich, dass man auch durch einfache und klare Reaktionen wirtschaftliche Dinge produzieren könne. Wenn man die Welt ansieht mit Augen eines Technologen hätte man denken sollen, dass Graebe einen ganz anderen Weg eingeschlagen haben

würde. Ein berühmter Technologe sagte von der organischen Chemie: "Die Chemie ist ein Geröllhaufen, in dem einige Goldkörner vorkommen". Hätte dies auch für den Chemiker Geltung, so würde es ja thöricht sein, dies Geröll in die Taschen zu stecken. Der Chemiker würde nichts anderes zu tun haben, als die Goldkörner auszusuchen. Das hat Graebe nicht getan. .. Wenn ich wieder anknüpfe an den Faden, den ich abgebrochen habe, so hätte es auch so kommen können, dass die wissenschaftlichen Chemiker nur die Goldkörner gesucht hätten, dass die wissenschaftlichen Laboratorien Fabrik-Laboratorien geworden wären. Wäre das gut gewesen? Ich glaube, die Herren Techniker erleuchteten Geistes werden zugeben, dass das nicht gut gewesen wäre, dass die Techniker besser tun eigene Fabriklaboratorien zu besitzen. Dass die Wissenschaft ganz frei geblieben ist von dieser Beeinflussung, verdanken wir wesentlich unserem Freund Graebe.", vgl. **Graebe-Feier (1903)**. S. 30-32. Daß das Idealbild des nutzenfeindlichen Chemikers mit der Realität allerdings wenig gemein hatte, beweisen gerade im Falle der "Koryphäen" Liebig, Hofmann und Baeyer einige von **Krätz (1972)**, S. 74 und von **Brock (1984)** veröffentlichte Briefe. Daß auch Graebe den "Goldkörnern", die sich aus seiner Arbeit ergaben, nicht ganz ablehnend gegenüber stand, wird in Kap. 9.8.2.2.b noch deutlicher werden.

203) **Graebe/Liebermann (1876)**, S. 3.

204) Preuß. Patent Nr. IV 3790 vom 23.3.1869. Vgl. Kap. 9.8.1., Anm. 195.

205) Franz. Patent Nr. 83557 vom 14.12.1868 (vgl. Kopien der Patentschriften im dokumentarischen Anhang dieser Arbeit). Das Patent wurde in der am 15.4.1869 erschienenen Lieferung der Zeitschrift "Le Moniteur Scientifique" 11 (1869), S. 384-386, veröffentlicht.

206) Engl. Patent Nr. 3850 vom 18.12.1868 (vgl. Kopie der Patentschrift im dokumentarischen Anhang dieser Arbeit). Das Patent wurde in einer Übersetzung am 6.10.1869 auch in Deutschland veröffentlicht, und zwar in den "Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft" 2 (1869), S. 505-506.

207) **Graebe/Liebermann (1869a)**.

208) Vgl. Kap. 9.8.2., Anm. 205.

209) **Graebe/Liebermann (1869a)**.

210) **Graebe/Liebermann (1869a)**. Was die Alizarinsynthese in sozialer und ökonomischer Hinsicht für die Bevölkerung der vom Krappanbau lebenden Gebiete bedeutete, läßt sich am eindringlichsten am Beispiel Frankreichs aufzeigen, das, wie in Kap. 9.8., Anm. 173 erwähnt, im 19. Jahrhundert der größte Krapp-Produzent Mitteleuropas war. Für den französischen Raum ist das Schicksal des Krapp-Anbaus von der agrargeschichtlichen Forschung zudem auch sehr gut dokumentiert worden, vgl. die in Kap. 9.8., Anm. 173 genannte Literatur. Danach müssen zwei Punkte herausgehoben werden: 1) Darstellungen, die den Niedergang der französischen Krapp-Kultur ursächlich auf die Entdeckung der synthetischen Alizarindarstellung durch Graebe und Liebermann zurückführen, geben insofern ein inkorrektes Bild, als der Krapp-Anbau sich zumindest in Südfrankreich schon vor dem Jahre 1868 in einer ernsthaften Krise befand, vgl. **Peeters (1975)**, S. 47ff.; **Rampaud (1982)**, S. 10ff. In dieser allgemeinen Krisensituation, zu der der amerikanische Bürgerkrieg und die damit einhergehende Baumwollverknappung in Europa ein Übriges beitrug - der rote Krappfarbstoff wurde hauptsächlich in der Baumwollfärberei eingesetzt! -, versetzte die Alizarinsynthese einem ohnedies schon dahinsiechenden Gewerbebezweig nur noch den Todesstoß.

2) Immer wieder behaupteten die Zeitgenossen Graebes, daß mit der Eliminierung des europäischen Krapp-Anbaus weite Flächen wertvollen Ackerlandes endlich für nützlichere Kulturen, insbesondere für den Getreideanbau, freigeworden wären, ein Argument, das gerne dazu benutzt wurde – auch von Graebe selbst! –, um die Alizarinsynthese als großen Segen für die Menschheit zu verherrlichen. Als Beispiel diene ein Zitat aus **Bistrzycki (1894)**, S. 259, wo es heißt: "Zu dem directen Nutzen, welche die chemische Industrie, vor allem die deutsche, aus der Synthese des Alizarins gezogen hat, kommt noch ein sehr bedeutender indirecter. Verschiedene Zweige der chemischen Technik, welche die für die Darstellung des Alizarins nothwendigen Reagentien liefern, erfuhren eine sehr erhebliche Förderung, so besonders die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids, des Kaliumbichromats, des Aetznatrons, auch des Kaliumchlorats. ... Die früher zur Krappcultur verwendeten Ländereien wurden wieder durch Anbau von Getreide für die Volksernährung nutzbar gemacht." Ganz ähnlich argumentierte **Caro (1892)**, S. 1047. Die Behauptung, daß die für den Krappanbau verwendeten Äcker später für den Getreideanbau genutzt worden wären, hält einer genaueren Überprüfung allerdings nicht stand: Im Elsaß verdrängten weitgehend Hopfen-Kulturen den traditionellen Krapp-Anbau, vgl. **Krzynowski (1914)**, S. 237; **Luthmer (1915)**, S. 80; **Kieffer (1974)**, S. 12. In Südfrankreich dagegen sahen sich die Bauern entweder gezwungen, die Landwirtschaft ganz aufzugeben und wegzuziehen, vgl. **Rampaud (1982)**, S. 10 oder sie pflanzten statt Krapp Tabak an, vgl. **Peeters (1975)**, S. 52. Mit dem immer wiederkehrenden "Getreide-statt-Krapp-Argument" wurde also offensichtlich bezweckt, die Chemie auf breitester Ebene in ein positives Licht zu rücken und Nutzen bzw. Leistungsvermögen der jungen Wissenschaft so darzustellen, daß dies für jedermann klar auf der Hand lag. Statistische Angaben über den Preisrückgang des natürlichen Krapps und entsprechende Produktionsstatistiken sind z.B. bei **Schultz (1882)**, S. 942 zu finden.

- 211) Das englische Patentgesetz kannte damals nur eine Patenterteilung nach dem Anmeldeverfahren. Im einzelnen sah das so aus, daß ein Erfinder seine Patentanmeldung beim Patentamt (Great Seal Patent Office) in London entweder als vorläufige oder aber sofort als vollständige Beschreibung einreichen mußte. Gab man, wie dies Graebe und Liebermann in ihrer überstürzten Patentanmeldung vom 18.12.1868 (Engl. Patent Nr. 3850) taten –, nur eine **vorläufige** Beschreibung (provisional specification) ab – diese brauchte nur allgemeine Erläuterungen über die Erfindung zu beinhalten –, so war damit die Erfindung zunächst nur für die Zeit von 6 Monaten, vom Tage der Anmeldung an gerechnet, geschützt (provisional protection). Die Erfinder hatten dann ein halbes Jahr Zeit, an der Verbesserung ihrer noch nicht ausgereiften Synthese zu arbeiten. Wollten sie das englische Patent aufrecht erhalten, so mußten sie innerhalb von 6 Monaten, vom Datum des Patentgesuches an gerechnet, eine **vollständige** Beschreibung (complete specification) nachreichen, in der der Gegenstand der Erfindung und die Art der Ausführung genau beschrieben sein mußten. Wie aus der im dokumentarischen Anhang dieser Arbeit wiedergegebenen Kopie des Engl. Patent Nr. 3850 vom 18.12.1868 zu sehen ist, datiert die von Graebe und Liebermann gerade noch rechtzeitig nachgereichte "complete specification" vom 2.6.1869, so daß das "Bromverfahren" zur Synthese des Alizarins in England also rechtskräftig geschützt war, und zwar für die Dauer von 14 Jahren. Obwohl die im zweiten Band dieser Dissertation veröffentlichten Briefwechsel zwischen Graebe, Liebermann und Caro, insbesondere die aus den Jahren 1868/69, sehr viel interessante Details über das englische Patentwesen und den harten Kampf um die Aufrechterhaltung des englischen Alizarinpatentes enthalten, kann auf diesen Punkt hier nicht weiter eingegangen werden. Interessenten werden sich über Einzelheiten des engli-

schen Patentwesens und die einschlägigen Bestimmungen leicht bei **Stolle (1855)** und bei **Klostermann (1876)**, S. 142ff. und 151f. informieren können.

9.8.2.1. Die Brommethode

- 212) Aus dem Bestreben heraus, die patentierte Erfindung volkswirtschaftlich nutzbar zu machen, war der Inhaber eines preußischen Patentes verpflichtet, die ihm patentierte Erfindung in Preußen auch auszuführen (Ausführungszwang) und dies durch ein von der Ortspolizei bzw. ein von einem öffentlichen Beamten ausgestelltes Attest vor dem Handelsministerium nachzuweisen, vgl. **Klostermann (1876)**, S. 243. Die Ausführung des Patentes hatte innerhalb von 6 Monaten, vom Tag der Ausstellung des Patentes angerechnet, zu geschehen, konnte aber auf rechtzeitigen Antrag des Patentinhabers hin vom Handelsministerium verlängert werden und wurde in vielen Fällen von vornherein, wie im Graebe-Liebermannschen Patent für die Brommethode auch, in der Patenturkunde auf 12 Monate festgesetzt. Wurde die erforderliche Bescheinigung über die Ausführung der Erfindung nicht innerhalb der gesetzlich festgesetzten Frist beigebracht, so wurde einmal mit vierwöchentlicher Frist gemahnt. Vertrich auch diese Frist, so verfiel das Patent schließlich. Aufgrund dieser Bestimmungen sahen sich Graebe und Liebermann gezwungen, nach dem technisch wertlosen Bromverfahren zu produzieren, zumindest, wenn man das preußische Patent nicht verlieren wollte. Deshalb schrieb Caro an Liebermann: "In der preußischen Patentangelegenheit ist meiner Ansicht nach nur ein Schritt möglich - man muß das Bromverfahren in der von Graebe und mir durchgearbeiteten Weise sofort in Berlin bei einem dortigen chemischen Fabrikanten - am besten bei Schering - arbeiten, gleichzeitig aber ein Gesuch um Aufschub an das Ministerium richten ... Sehen Sie also zunächst Schering und sichern Sie sich eine Quantität Brom.", vgl. H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 28.1.1870, SSDM 2128, diese Arbeit, Bd. 2, S. 763. Allerdings war Caro zunächst über den nachzuweisenden Produktionsumfang nicht informiert, wie folgendes Briefzitat beweist: "Wir sind ferner nicht hinlänglich genug unterrichtet, in wie großem Maßstabe in Preußen bereits beim ersten Anfange fabriziert werden muß - wir bitten Sie daher auch hierüber um Auskunft. Handelt es sich anfänglich nur um die Darstellung einiger Pfunde Alizarin pro Tag, so würden dazu nur die Räumlichkeiten eines gewöhnlichen Laboratoriums erforderlich sein und weder Dampfkessel noch Fabrikgebäude. Das Chinon würden wir hier d.h. bei der BASF in Mannheim darstellen.", vgl. H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 23.1.1870, SSDM 2127, diese Arbeit, Bd. 2, S. 759. Der Vorschlag, das Chinon bei der BASF in Mannheim (Großherzogtum Baden) darstellen zu lassen, war ganz legitim. Zwar hatte die Ausführung des Patentes innerhalb der Preußischen Monarchie zu erfolgen - eine Ausführung in anderen deutschen Staaten wurde nicht anerkannt -, doch war der Import von Edukten und Zwischenprodukten durchaus gestattet. Präzise Bestimmungen darüber, wie hoch die nachzuweisende Produktion des nach der Brommethode darzustellenden Alizarins zu sein hatte, gab es offensichtlich nicht. Es hieß lediglich, Art und Umfang der Ausführung sollte "angemessen" sein, vgl. **Klostermann (1876)**, S. 243, wobei der inländische Bedarf als Maßstab zugrunde gelegt wurde. Gerade in dieser dehnbaren Formulierung lag aber - waren einem die entsprechenden Behörden wohlgesonnen - auch wiederum eine Chance, wie aus folgendem Zitat aus einem Briefe Liebermanns an Caro hervorgeht: "Danach hilft es zur Aufrechterhaltung unsers Patents Nichts, mittelst der Sulfo-säure zu fabriciren, wir müssen die erste Methode anwenden. Moser d.h. der Leiter der Technischen Deputation für Gewerbe versprach privatim eine liberale Praxis innezuhalten, so daß einige Pfund Alizarin täglich

wohl genügen würden.", vgl. C. Liebermann an H. Caro, Berlin 25.1.1870, SSDM 2084, diese Arbeit, Bd. 2, S. 761. In der Patenturkunde wurde zwar die "ununterbrochene Benutzung des Patentbesitzes während der ganzen Patentdauer" gefordert und das Erlöschen des Patents für den Fall angedroht, daß das Patent ein ganzes Jahr lang nicht benutzt würde, doch wurde über diese ununterbrochene, gewerbsmäßige Ausführung der Erfindung – eine nur gelegentliche Ausführung wurde nicht anerkannt – während der ganzen Patentdauer kein Nachweis verlangt, so daß Scheinausführung prinzipiell möglich war. So ist es verständlich, daß man daran dachte, Alizarin bei Schering in Berlin erst einmal in sehr kleinem Maßstab nach der Brommethode zu produzieren. Ob dies tatsächlich geschehen ist, ließ sich nicht mehr klären. Fest steht jedenfalls, daß Graebe und Liebermann ihr preussisches Patent auf die Brommethode schließlich verloren, da sie den Bestimmungen über den Ausführungszwang nicht genügen konnten. Vgl. auch Kap. 9.8.2.3., Anm. 275. Vgl. ferner: **Fleischer (1984)**, S. 91–94.

- 213) **Graebe/Liebermann (1876)**, S. 10. Bei der Ausarbeitung der Brommethode konnten sich Graebe und Liebermann auf Arbeiten des Liebig-Schülers Thomas Anderson (1819–1874) stützen, der verschiedene Bromierungs- und Chlorierungsprodukte des Anthracens recht genau studiert hatte, vgl. **Anderson (1862)**, S. 303ff.

a) Die "erste" Brommethode

- 214) Vgl. **Houben (1929)**, S. 222f. und 272ff.

- 215) Allerdings findet sich in einer Abhandlung, die Graebe und Liebermann im Jahre 1869 veröffentlichten, doch ein Hinweis, der darauf hindeutet, daß sich die beiden Chemiker zumindest zu diesem Zeitpunkt der Existenz mehrerer isomerer Dihydroxyanthrachinone bewußt waren. Dort heißt es: "Schon in unserer ersten Notiz haben wir darauf hingewiesen, daß wir keine Verschiedenheiten zwischen natürlichem und künstlichem Alizarin aufgefunden haben, daß die so sehr charakteristischen Färbungen, die durch beide auf mit Thonerde und Eisen gebeizter Baumwolle entstehen, vollkommen identisch sind. Wir glauben es daher mit ein und demselben chemischen Individuum und nicht mit isomeren Verbindungen zu thun zu haben, von denen eine außerordentlich große Zahl denkbar ist und wovon in der Chrysophansäure, wie wir nachgewiesen, schon ein Beispiel vorliegt." Vgl. **Graebe/Liebermann (1869b)**, S. 334.

- 216) Vgl. **Houben (1929)**, S. 223 und S. 274.

- 217) Vgl. **Houben (1929)**, S. 2 und S. 350 und das Reaktionsschema auf S. 131.

b) Die "zweite" Brommethode

- 218) Vgl. **Houben (1929)**, S. 86.

- 219) **Graebe/Liebermann (1868e)**, S. 187.

- 220) **Graebe/Liebermann (1869b)**, S. 334.

- 221) C. Graebe an C. Liebermann, Ludwigshafen 3.6.1869, SSDM 1933-81/1 (1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 169.
- 222) C. Graebe an C. Liebermann, Mannheim 10.6.1869, SSDM 1933-81/1 (2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 170.
- 223) Zu näheren Details vgl. **Perkin (1879a)**, S. 586ff.; **Perkin (1879b)**. Nach Perkins Syntheseweg über das 9,10-Dichloranthracen wurde in sehr guten Ausbeuten die Anthrachinon-2-sulfonsäure gebildet.
- 224) C. Graebe an C. Liebermann, Ludwigshafen 3.6.1869, SSDM 1933-81/1 (1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 169.
- 225) C. Liebermann an H. Caro, Berlin 12.6.1869, SSDM 2077, diese Arbeit, Bd. 2, S. 742.

9.8.2.2. Pläne zur industriellen Verwertung der Alizarinsynthese

- 226) Schweizerische Polytechnische Zeitschrift 14 (1869), S. 71.
- 227) Zur Entwicklung der Chemikalienpreise vgl. z.B. **Grauer (1902)**.
- 228) In der Sekundärliteratur findet man oft die Behauptung, daß die Beschaffung des Anthracens für die deutschen Fabrikanten längere Zeit eine ernsthafte Schwierigkeit gewesen sei. Diese Behauptung läßt sich beim Studium von zeitgenössischen Quellen nicht bestätigen. So schrieb Carl Glaser, der langjährige Leiter der Alizarinfabrikation bei der BASF in seinen Erinnerungen: "In der Literatur finde ich unzutreffend bemerkt, Anthracen sei schwer für uns zu beschaffen gewesen; nachdem unsere englischen Einkäufer belehrt waren, um was es sich handelte, fanden sich in vielen Theerdestillationen schwärzlich-grüne Massen, aus den höchst siedenden Bestandteilen abgeschieden, die nach scharfer Pressung fettig pulverige Waare ergaben, die zu einem Abschätzungswert eingekauft wurde.", vgl. **Glaser (1921)**, S. 41. Auch ein Brief aus dem Graebe-Nachlaß bestätigt, daß sich die englischen Steinkohlenteer-Destillationen sehr schnell auf die Nachfrage nach dem Produkt eingestellt hatten. Zumindest konnte der in London tätige Kekulé-Schüler Hugo Müller (1833-1915) Graebe schon im Februar 1869 (!) größere Quantitäten Anthracen vermitteln: "Verehrter Hr. Dr. Graebe! Seit der Absendung meines letzten Schreibens an Sie, hatte ich eine ziemlich ausgedehnte Correspondenz in Betreff des Anthracens und ist es mir endlich auch gelungen wenigstens eine Bezugsquelle ausfindung zu machen. Eine zweite steht in Aussicht. Es hat sich nämlich der Manager einer der größten Theerraffinerien erboten Versuche zu machen und ohne Zweifel wird es auch diesem gelingen das Anthracen abzuscheiden. Zunächst übersende ich Ihnen eine kleine Probe des Produkts, welches ich von Mess. Lowe in Manchester erhielt und welches diese Leute zu L 15 per Ton liefern wollen. Im Falle eines Contrakts für größere Quantitäten abgeschlossen, würden sie es wohl auch billiger liefern. Mir scheint dieser Preis sehr niedrig. Man hat sich erboten mir eine Tonne für obigen Preis zu machen und im Falle Sie darauf eingehen, so will ich die Bestellung machen. Mit der Abschließung eines Contrakts wollen wir lieber noch warten bis ich von den anderen Leuten ein bestimmtes Resultat erhalten habe. ...", vgl. H. Müller an C. Graebe, London 24.2.1869, SSDM 2163. Auf die Anthracenpreise, die kurzzeitig in die Höhe schnellten, weil die Nachfrage anfangs größer war als das Angebot, geht auch der folgende Brief ein: H. Müller an C. Graebe, London 17.6.1869, SSDM 2162. Vgl. in

diesem Zusammenhang auch Caro (1892); S. 979ff. Fest steht jedenfalls, daß die deutschen Teerdestillationen auch gegen Ende des 19. Jahrhunderts nur etwa 1/7 - 1/10 des inländischen Bedarfes an Anthracen aus eigener Produktion decken konnten, so daß erhebliche Mengen Reinanthracen aus England, aber auch aus Belgien und Frankreich importiert werden mußten. Zur Import- und Preisstatistik für Reinanthracen vgl. Lunge (1888), S. 275.

- 229) Graebe-Feier (1903), S. 75. Vgl. auch Graebe/Liebermann (1868e), S. 18. Bei der erwähnten Teerfabrik handelt es sich um das Werk Julius Rütgers (1830-1903). Mit der Firma Rütgers arbeitete Graebe auch später noch oft zusammen, und zwar immer dann, wenn er für seine Untersuchungen irgendwelche Steinkohlenteerinhaltstoffe benötigte, vgl. R. Rütgers an C. Graebe, Charlottenburg 10.1.1901, SSDM 1976-29 h,4.
- 230) C.A. Martius an C. Graebe, Berlin 22.12.1914, SSDM 1976-29 K,2. Auf die Tatsache, daß er Martius eine größere Menge von Anthracen zu verdanken habe, bezieht sich Graebe auch in einem Brief an die Eltern, vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 1.11.1868, SSDM 1933-78/13.
- 231) C. Graebe an die Eltern, Berlin [Dez. 1868], SSDM 1933-78/13.
- 232) Vgl. Kap. 6.1.
- 233) C. Graebe an die Eltern, Berlin 7.1.1869, SSDM 1933-78/14.
- 234) C.A. Martius an C. Graebe, Berlin 22.12.1914, SSDM 1976-29 K,2.

a) Verhandlungen mit Hoechst

- 235) C. Graebe an die Eltern, Berlin 6.4.1869, SSDM 1933-78/14.
- 236) Vgl. Kap. 6.1., Anm. 20.
- 237) C. Graebe an A. Brüning, Berlin 27.3.1869, Firmenarchiv Hoechst AG, diese Arbeit, Bd. 2, S. 393.
- 238) Graebes Gegenentwurf ist in dieser Arbeit, Bd. 2, S. 398f. abgedruckt. Ganz offensichtlich orientierten sich die Forderungen, die Graebe dort aufstellte, an den in Anm. 235 genannten Bedingungen.
- 239) Dem Hoechster Chemiker Ferdinand Riese war es Ende April 1869 gelungen, durch Überführung des Anthrachinons in Sulfonsäuren und anschließendes Schmelzen mit Kali Alizarin darzustellen. Um zu verhindern, daß das Verfahren allgemein bekannt würde, verzichteten die Hoechster Farbwerke auf eine Patentierung; am 19.5.1869 deponierten sie lediglich eine Beschreibung ihrer Methode beim Königlichen Amtsgericht in Hoechst, um gegebenenfalls Prioritätsansprüche geltend machen zu können, vgl. Dokumente 1 (1964), S. 29-34.
- 240) A. Brüning an C. Graebe, Hoechst 26.4.1869, Firmenarchiv Hoechst AG, diese Arbeit, Bd. 2, S. 399.

- 241) C. Graebe an A. Brüning, Berlin 11.5.1869, Firmenarchiv Hoechst AG, diese Arbeit, Bd. 2, S. 401.

b) Der Alizarinvertrag mit der BASF

- 242) Benjamin Liebermann hatte wie der BASF-Chemiker Heinrich Caro am Berliner Gewerbeinstitut eine Ausbildung als "Kolorist" - heute würde man wohl sagen als Textilingenieur - absolviert, und es ist zu vermuten, daß beide in der "Hütte" organisiert waren, einer Gesellschaft ehemaliger Schüler des Gewerbeinstitutes, aus der später der Verein Deutscher Ingenieure hervorging. Bei der Kontaktaufnahme zur BASF dürfte also aller Wahrscheinlichkeit nach die Bekanntschaft zwischen Liebermann senior und Caro eine Rolle gespielt haben.
- 243) Zur Geschichte der BASF vgl. **Geisler (1925)**.
- 244) C. Graebe an die Mutter, Berlin 5.5.1869, SSDM 1933-78/14.
- 245) Vgl. die Transkription des Vertrages im dokumentarischen Anhang.
- 246) Aktennotiz von Dr. Seyberth, Hoechst 27.8.1912, BASF-Firmenarchiv Akte I 1101/9.
- 247) Vgl. C. Graebe an C. Liebermann, Genf 27.4.1906, SSDM 1933-81/24 (1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 291. Ähnlich äußerte sich Liebermann während der Feierlichkeiten zu Graebes 25-jährigem Dienstjubiläum, vgl. **Graebe-Feier (1903)**, S. 76.
- 248) C. Graebe an C. Liebermann, Königsberg 25.6.1870, SSDM 1933-81/2 (12, diese Arbeit, Bd. 2, S. 197.
- 249) Es wirft ein bezeichnendes Licht auf Graebes Mentalität und seine vom kaufmännischen Denken geprägte Denkungsart, wenn man erfährt, daß er die aus den Alizaringeschäften erhaltenen Tantiemen möglichst gewinnbringend in Wertpapieren und Aktien anlegte, nicht ohne zuvor den fachmännischen Rat des Vaters bzw. seines Schwagers Carl Hoff eingeholt zu haben. So schrieb er dem Vater, der ihm eine Art "Kontoverwalter" war: "Für die Abrechnung, die Du mir mittheilst, besten Dank. Ich bitte Dich Deiner Ansicht entsprechend, mir mein Guthaben gelegentlich zu schicken. Ich werde dann sehen, wie ich es unterbringe. Mit meinen letzten Anlagen glaube ich trotz dem zum Theil zurückgegangenen Cours ganz gut zu fahren. Die Vereinsbank zahlt trotz dem niedrigen Stand der Werthpapiere beim Jahres-schluß 8%, so daß ich ganz gut fahre. Ich habe dieselben zum Theil zu Anfang vergangenen Jahres zu 112 & einige Mitte Oktober zu 111 gekauft, mache also ganz gute Zinsen. Der Cours ist zwar gefallen, steigt aber wieder & ich brauche ja nicht zu verkaufen. In Bezug auf die Aktien der chemischen Fabrik von Schering, von der ich R 1000 zu 129 gekauft habe [?] weiß ich noch nichts, doch wird nicht unter 10% erwartet & der Cours steht jetzt nach Abnahme des Coupons wieder so hoch wie ich sie gekauft habe. Ich bin aber sonst Deiner Ansicht, daß ich mich nicht in Speculation einlassen soll & werde nur solche Papiere nehmen, die mir in Folge von persönlicher Bekanntschaft mit der Geschäftsbranche oder den Directoren sicher scheinen. Wenn ich vorläufig in dieser Beziehung nichts Geeigneteres weiß, so werde ich Staatspapiere nehmen.", vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 9.2.1872, SSDM 1933-79/1. Vergleichbare Passagen finden sich des öfteren in Graebes Briefen an den Vater.

- 250) Vgl. die Transkription des Vertrages im dokumentarischen Anhang.
- 251) Vgl. die Transkription des Vertrages im dokumentarischen Anhang.
Vgl. diesbezüglich auch die Briefe von C. Graebe an C. Liebermann,
Königsberg 10.11.1872, SSDM 1933-81/4 (4, diese Arbeit, Bd. 2, S. 207;
Königsberg 7.3.1873, SSDM 1933-81/5 (2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 212;
Frankfurt 2.4.1874, SSDM 1933-81/6 (4, diese Arbeit, Bd. 2, S. 218;
Königsberg 8.4.1875, SSDM 1933-81/7 (3, diese Arbeit, Bd. 2, S. 236.
- 252) Vgl. dazu die Statistiken für das Deutsche Reich bei **Schultz (1882)**, S. 941; **Lauterbach (1905)**, S. 107ff.; **Haber (1958)**, S. 219, 223.
- 253) Im Firmenarchiv der BASF findet man bei W. Voigtländer-Tetzner: "Alizarin und Küpen (1865-1940)", Signatur 9 II 6, S. 19, folgende Statistik über die Produktion der BASF an Rotalizarin:

		Anteil d. BASF a. d. dt.			
Jahr	Produktion	Alizarinprod.	Jahr	Umsatz in Mark	
1871	0,232 Tonnen	11,6 %	1869/70	1 200	Mark
1872	2,206 "	14,7 %	1870/71	93 600	"
1873	7,690 "	15,4 %	1871/72	475 000	"
1874	13,0 "	12,6 %	2. Halbjahr	330 800	"
1875	45,0 "	11,1 %	1872		
1876	94,0 "		1873	1,02 Millionen	Mark
1877	137,0 "		1874	4,3	"
1878	225,0 "	31,1 %	1882	9,6	"
1879	296,0 "		1884	5,2	"
1880	280,0 "		1899	3,7	"
1882	411,0 "		1904	4,7	"
1886	603,0 "		1909	5,5	"
1888	788,0 "		1913	4,2	"
1892	1050,0 "				
1899	880,0 "				
1907	850,0 "				
1913	860,0 "				

An gleicher Stelle findet sich die Notiz, daß von der BASF vom Zeitpunkt des Produktionsbeginns an (Mai 1870) bis zum Ausbruch des zweiten Weltkrieges insgesamt für rund 213 Millionen Mark Rotalizarin abgesetzt wurde. Siehe auch W. Voigtländer-Tetzner, Entwicklung d. Alizarin- und Küpenfarbstoffe in der BASF, unveröffentlichte Firmenchronik im BASF-Firmenarchiv, Ludwigshafen 1956, S. 15.

- 254) Als Folge der Reichsgründung im Jahre 1871 wurde auch das Münzwesen in Deutschland vereinheitlicht und mit einem Gesetz vom 4.1.1871 (Reichs-Münz-Gesetz) die Mark zur allgemeinen Währungseinheit gemacht. Damit wurden die komplizierten Münzverhältnisse, die zuvor in den verschiedenen deutschen Kleinstaaten geherrscht hatten, endlich beendet. Gerade diese spiegeln sich aber noch in der im Text abgedruckten Tabelle wider und bedürfen einiger Erläuterung: In Preußen war die Währungseinheit bis 1871 der Reichstaler (Rth), der nach der Münzreform mit etwa 3 Mark bewertet wurde. In Süddeutschland (z.B. Baden) war die Währungseinheit dagegen der süddeutsche Gulden (Fl), der nach 1871 mit etwa 1,72 Mark bewertet wurde.

Die ungerade Abfindungssumme von 63 479,29 Mark, die Graebe und Liebermann im Jahre 1876 erhielten, dürfte dadurch zustande gekommen sein, daß man den beiden Erfindern eigentlich je 30 000 süddeutsche Gulden zugesandt und diese Summe nach dem Tageskurs in Mark umgerechnet hatte. Bzgl. näherer Details über das Münzwesen in Deutschland im 19. Jahrhundert vgl. **Klimpert (1896)**, S. 139, 287 und 288ff.

255) Vgl. die Transkription des Vertrages im dokumentarischen Anhang. Von Interesse dürfte sein, daß Graebe selbst im Jahre 1874 damit rechnete, während der ganzen 14-jährigen Vertragadauer mit der BASF Tantiemen in der Höhe von insgesamt etwa 40 000 - 45 000 Reichstalern erhalten zu können: "Im Ganzen habe ich bisher 8500 rth erhalten. Da die Fabrikation jetzt in gutem Betrieb ist, so glaube ich noch auf etwa 40 000 - 45 000 rechnen zu dürfen. Ich für meinen Theil bin dann ganz zufrieden.", vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 10.3.1874, SSDM 1933-79/4.

256) Vgl. Kap. 11.1.

257) C. Graebe an C. Liebermann, Blankenburg 20.10.1876, SSDM 1933-81/2 (2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 248.

258) Vgl. Kap. 11, Anm. 8.

9.8.2.3. Die Sulfonsäuremethode

259) Caro bezeichnete das von Graebe und Liebermann entdeckte Verfahren schon Ende Juni 1869 als "technisch wahrscheinlich werthlose Methode", vgl. H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 30.6.1869, SSDM 2123, diese Arbeit, Bd.2, S. 746.

260) Vgl. **Dusart (1867)**; **Wurtz (1867)**; **Kekulé (1867)**.

261) Vgl. **Graebe/Liebermann (1868e)**. Wie die im zweiten Band dieser Arbeit abgedruckten Briefwechsel zwischen Graebe und Liebermann einerseits und Liebermann und Caro andererseits zeigen, beschäftigten sich Graebe und Liebermann in den Jahren 1869/70 auf ausdrücklichen Wunsch Caros weiter damit, nach einer gangbaren Alizarinsynthese über die Anthracensulfonsäuren zu suchen. Offenbar erhoffte man sich von der Tatsache, daß das Anthracen im Gegensatz zum Anthrachinon sehr leicht zu sulfonieren ist, gewisse Vorteile. Vgl. **Houben (1929)**, S. 108ff.

262) **Graebe/Liebermann (1876)**, S. 11.

263) Vgl. **Houben (1929)**, S. 289ff.. Vgl. auch Kap. 9.8.2.3.a, Anm. 302 und Anm. 303.

264) Bei der BASF wurde die Alizarinproduktion im Jahre 1963 endgültig eingestellt. Vgl. Aktennotiz von Dr. Burger vom 10.3.1969, BASF-Firmenarchiv, Akte I 1105/21.

265) Graebe und Liebermann beschäftigten sich vermutlich auch aus patentrechtlichen Erwägungen weiter mit der Ausarbeitung ihrer Brommethode, vgl. Kap. 9.8.2.1., Anm. 212.

- 266) **Bernthsen (1912)**, S. 2003. Diese Bemerkung ist insofern beachtenswert, als sie deutlich darauf hinweist, daß Caro sich damals mit der Rosolsäure, d.h. der Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe, beschäftigte, ein Problem, das ihn seit 1872 wieder fesseln sollte. Vgl. Kap. 11.2.1.
- 267) In den Briefen klingt immer wieder an, daß Graebe und Liebermann sich fast ein wenig schämten, die Darstellung der Sulfosäuren nicht selbst gefunden zu haben. Vgl. C. Graebe an C. Liebermann, o.O. 3.5.1874, SSDM 1933-81/ (6, diese Arbeit, Bd. 2, S. 222. Oder auch: C. Graebe an C. Liebermann, o.O. 2.6.1874, SSDM 1933-81/6 (8, diese Arbeit, Bd. 2, S. 224-225.
- 268) H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 15.11.1869, SSDM 2125, diese Arbeit, Bd. 2, S. 755.
- 269) C. Graebe an C. Liebermann, Frankfurt 2.4.1874, SSDM 1933-81/6 (4, diese Arbeit, Bd. 2, S. 218.
- 270) C. Liebermann an H. Caro, Berlin 19.11.1869, SSDM 2082, diese Arbeit, Bd. 2, S. 756.
- 271) Vgl. **Graebe/Liebermann (1876)**, S. 13-15.
- 273) Vgl. Kap. 9.8.2.2., Anm. 239.
- 273) Perkin behauptete, daß er schon am 4.10.1869 synthetisches Alizarin auf den Markt habe bringen können, vgl. **Perkin (1879b)**, S. 351; **Schultz (1882)**, S. 941.
- 274) Engl. Patent Nr. 1936 vom 25.6.1869, gesiegelt am 11.1.1870. Vgl. auch die handschriftlichen Entwürfe, mit denen Graebe und Caro sich die Formulierung ihres Patentbeschlusses überlegten, vgl. SSDM 2072, 2074 und 2165. Wie wir aus einem Brief Graebes wissen, ließ er sich die englische Version seiner Patentschrift noch einmal von A.W. Hofmann, der lange in England gelebt hatte und äußerst sprachbegabt war, gegenlesen und korrigieren. Hofmann zeigte sich mit Graebes Entwurf allerdings sehr zufrieden, vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 6.4.1869, SSDM 1933-78/14.
- 275) Erst am 27.8.1869, also zwei Monate nachdem der entsprechende Patentantrag in England gestellt worden war, beantragten Graebe und Liebermann in Preußen ein Patent auf die Alizarinherstellung über die Anthrachinon-sulfonsäure. Dieses Gesuch wurde von der Technischen Deputation für Gewerbe mit Beschluß vom 12.9.1869 allerdings abgelehnt, und zwar mit der Begründung, das neue Verfahren sei dem früher beschriebenen derart verwandt, daß es als eine neue und patentfähige Erfindung nicht angesehen werden könne. In dem Ablehnungsbescheid heißt es: "Wir können dieses Gesuch zur Berücksichtigung nicht empfehlen, weil das vorliegende Verfahren von dem den Bittstellern bereits patentierten und jetzt durch Mittheilung in Zeitschriften bekannten Verfahren nur darin abweicht, daß dem früher angewandten Anthrachinonderivate ein anderes substituiert ist. Bei dem patentierten Verfahren erfolgte die Erzeugung des rothen Pigments aus dem Chlor- oder Bromanthrachinon durch Reaktion derselben auf Alkali; bei dem gegenwärtig vorgelegten aus der Anthrachinonsulfosäure durch Einwirkung von Alkali. Als eine die Ertheilung eines Patents begründende Abweichung kann die Substitution eine derartigen Derivats gegen ein anderes nicht angesehen werden.", vgl. Technische Deputation für Gewerbe an das Preuß. Handelsministerium, Berlin 12.9.1869, ZStA Merseburg, Bestand Acta Königl. Techn. Dep. f. Gewerbe, Rep. 120 T.D. Akten K, Nr. 302, Bl. 28r-

29r. Vgl. dazu auch **Kohler (1892)**, S. 37. So blieb das technisch allein praktikable Darstellungsverfahren in Preußen ungeschützt, während man in den übrigen deutschen Ländern Patentschutz erlangen konnte. Diese Fehlentscheidung wurde in der Literatur mannigfach diskutiert, vgl. **Witt (1889)**, S. 64; **Welsch (1960)**; S. 94; **Zimmermann (1965)**, S. 18; **Schmauderer (1971b)**, S. 532f. und oftmals als Beleg für die mangelnde Kompetenz der Technischen Deputation für Gewerbe bzw. die Nachteile der restriktiven Patenterteilungspraxis in Preußen gewertet, vgl. **Matschoss (1911)**; **Rectanus (1934)**. Jedenfalls bemühten sich Graebe und Liebermann immer wieder, auch auf die Sulfonsäuremethode ein Patent zu erhalten: Der Bescheid vom 21.9.1869, der ja eben besagte, daß die Technische Deputation die Sulfonsäuremethode für eine patentunwürdige Modifikation der Brommethode hielt, ließ sie hoffen, daß dann wenigstens die Anwendung der Sulfonsäuremethode genügen würde, um die zur Aufrechterhaltung des Patentes vom 23.3.1869 notwendige Ausführungs-Bescheinigung zu erhalten, vgl. Kap. 9.8.2.1., Anm. 212. Also baten sie am 5.10.1869 um die Erlaubnis, die Fabrikation nach dem zweiten, verbesserten Verfahren ausführen zu dürfen. Dieses Gesuch sollte abgelehnt werden, was Liebermann, der anscheinend einen Informanten im Handelsministerium hatte, schon wußte, bevor überhaupt ein offizieller Bescheid des Ministeriums abgeschickt worden war. Jedenfalls schrieb er am 1.11.1869: "Sie haben gewiß von der Eingabe gelesen, welche ich in Folge der ablehnenden Antwort auf unser zweites Patentgesuch an unser Ministerium gerichtet habe, da ich dieselbe Graebe nach Mannheim geschickt habe. Wie ich höre, erhalten wir auch darauf wieder einen ablehnenden Bescheid; sobald ich diese Antwort erhalte, werde ich sie Ihnen zugleich mit der ersten schicken, um zu sehen, ob man nicht auf Grund derselben gegen Brünig vorgehen kann. Die Bitte, unsere Schwefelsäuremethode zu patentieren, wurde deshalb zurückgewiesen, weil die Abweichung dieser Methode von der mittelst Brom zu gering wäre, um einen Patentanspruch zu begründen. Daraus und aus der größeren Billigkeit der Methode hatte ich in der Gegeneingabe gefolgert, daß also diese Methode im ersten Patent implicite liege und daß wir danach, wie es das Patent verlangt, fabrizieren dürften, ferner daß ein dritter dazu nicht das Recht hätte, da wir in unserem Patent ausdrücklich hervorgehoben hätten, wir beanspruchten die ganze Idee, aus Anthracen Alizarin darzustellen, als unser Eigentum.", vgl. C. Liebermann an F. Engelhorn, Berlin 1.11.1869, SSDM 2080, diese Arbeit, Bd. 2, S. 748. Die vom 23.11.1869 datierende offizielle Ablehnung des Handelsministeriums ist bei **Kohler (1892)**, S. 37-38 abgedruckt. Der Streit zwischen den Erfindern und der Technischen Deputation für Gewerbe zog sich noch bis zum 23.4.1870 hin. An diesem Tage legte Bayer im Auftrage der Technischen Deputation ein Gutachten vor, in dem er bescheinigte, daß das Sulfonsäureverfahren und Graebe und Liebermann zur Zeit des Antrages durchaus patentfähig gewesen wäre, inzwischen aber allgemein bekannt geworden wäre, so daß sich eine nachträgliche Patentierung erübrige, vgl. ZStA Merseburg, Bestand Acta Königl. Techn. Dep. f. Gewerbe, Rep. 120 T.D. Akten K, Nr. 302, Bl. 48r-50r. Vgl. auch **Baeyer (1905)**, Bd. 1, S. XVII. Letztlich war Graebe und Liebermanns Alizarinsynthese in Preußen also überhaupt nicht geschützt, da das zunächst gewährte Patent auf das unbrauchbare Bromverfahren am 7.7.1870 wegen Nicht-Ausführung verfiel, und das Patent auf die praktikable Sulfonsäuremethode nie erteilt wurde.

- 276) In Frankreich nahmen Graebe, Caro und Liebermann ein Zusatzpatent zu dem bereits bestehenden Patent auf die Brommethode, vgl. **Graebe/Liebermann (1876)**, S. 13. Vgl. auch C. Liebermann an H. Caro, [o.O.; o.D.], diese Arbeit, Bd. 2, S. 752. Ferner: C. Liebermann an H. Caro, Berlin 19.11.1869, SSDM 2082, diese Arbeit, Bd. 2, S. 757.

- 277) **Stolle (1855)**, S. 51.
- 278) Engl. Patent Nr. 1948 vom 26.6.1869, gesiegelt am 24.8.1869.
- 279) H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 30.6.1869, SSDM 2123, diese Arbeit, Bd. 2, S. 746.
- 280) Vgl. **Graebe/Liebermann (1876)**, S. 13.
- 281) H. Caro an C. Liebermann, Ludwigshafen 5.11.1869, SSDM 2124, diese Arbeit, Bd. 2, S. 749.
- 282) C.A. Martius an C. Graebe, Berlin 22.12.1914, SSDM 1976-29 K, 2.
- 283) C. Graebe an die Eltern, Leipzig 12.12.1869, SSDM 1933-78/14.
- 284) C. Graebe an C. Liebermann, Leipzig 20.1.1870, SSDM 1933-81/2 (2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 186. Ergänzend kann noch ein Brief von H. Müller an A. Kekulé, London 1.1.1870, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt, herangezogen werden, in dem es heißt: "Graebe, der Sie auf seiner Rückreise von London wohl besucht haben wird, wird Ihnen wohl von seiner Patentangelegenheit und deren Verwicklung mit Perkin erzählt haben. Nicht ohne große Anstrengung ist es mir gelungen die Sache zu bereinigen und die beiden Interessenten auf einen freundschaftlichen Fuß zu bringen. Die Alizarinfabrikation in England ist dadurch gemeinschaftliche Sache der Mannheimer Anilin & Sodafabrik & Perkin & Son geworden. Diese Geschichte scheint wirklich von ganz enormer Bedeutung zu werden." Vgl. auch **Caro (1913)**, S. 55-56.
- 285) C. Glaser an A. Kekulé, Mannheim 1.1.1870, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.
- 286) Vgl. diese Arbeit, Bd. 2, S. 629-733.
- 287) Tho.D. Perkin an H. Caro, Sudbury 5.5.1870, SSDM 2141, diese Arbeit, Bd. 2, S. 652. Vgl. auch H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 24.4.1870, SSDM 2129, diese Arbeit, Bd. 2, S. 766.
- 288) W.H. Perkin an H. Caro, Sudbury 7.11.1870, SSDM 2178, diese Arbeit, Bd. 2, S. 664.
- 289) C. Graebe an C. Liebermann, Königsberg 1.3.1872, SSDM 1933-81/4 (2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 205.
- 290) C. Graebe an C. Liebermann, Ludwigshafen 3.6.1869, SSDM 1933-81/1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 169. Ganz ähnlich äußerte sich Graebe auch Kekulé gegenüber, vgl. C. Graebe an A. Kekulé, Berlin 18.6.1869, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt, diese Arbeit, Bd. 2, S. 414.
- 291) C. Graebe an die Eltern, Mannheim 5.9.1869, SSDM 1933-78/14.
- 292) Vgl. Kap. 10.
- 293) C. Glaser an A. Kekulé, Mannheim 2.9.1869, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.

- 294) C. Glaser an A. Kekulé, Mannheim 25.11.1869, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.
- 295) C. Glaser an A. Kekulé, Ludwigshafen 28.8.1870, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt. Der Krieg 1870/71 wirkte sich für die BASF wohl auch insofern ungünstig aus, als es schwierig war, eine französische Teerfarbenfabrik zu finden, die bereit war, nach dem Alizarinpatent der feindlichen Deutschen in Lizenz zu fabrizieren. Vgl. hierzu H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 26.10.1870, SSDM 2130, diese Arbeit, Bd. 2, S. 771.
- 296) C. Glaser an A. Kekulé, Ludwigshafen 18.12.1871, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt; W. Voigtländer-Tetzner: Die Entwicklung der Alizarin- und Klüpfarbstoffe in der BASF, Ludwigshafen 1956, unveröffentlichte Firmenchronik im BASF-Firmenarchiv, gibt auf S. 16 eine andere Korrelation als Glaser an und spricht davon, daß 1 Tonne reines Alizarin dem Farbwert von 90 Tonnen Krapp entsprochen hätte.
- 297) **Schultz (1882)**, S. 941.
- 298) C. Glaser an A. Kekulé, Ludwigshafen 16.1.1875, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt. Wie die steigende Alizarinproduktion Hand in Hand ging mit fallenden Alizarinpreisen verdeutlicht sehr eindrucksvoll eine Statistik bei **Schultz (1882)**, S. 941.
- 299) Die Konventionsvereinbarungen sind im Original im BASF-Firmenarchiv, Ordner T 84 (kaufmännische Verträge) einzusehen. Zur Geschichte der Alizarinkonventionen vgl. besonders **Haber (1958)**, S. 164, 229.

a) Die Sulfonierungsreaktion

- 300) Vgl. **Houben (1929)**, S. 289ff., 306ff., 351ff.
- 301) Vgl. **Woroshow (1966)**, S. 341ff., insbes. 360f.
- 302) C. Liebermann an H. Caro, Interlaken 27.8.1874, SSDM 2095, diese Arbeit, Bd. 2, S. 784.
- 303) Wenn man mit dem Beizenfarbstoff Alizarin färben wollte, mußte man die Baumwollfaser erst mit Metallsalzen (z.B. Al-, Sn-, Cr-Salzen) "beizen" und diese durch Behandlung mit Wasserdampf in schwerlösliche, auf der Faser haftende Hydroxide überführen. Diese Hydroxide gingen dann mit den Farbstoffmolekülen einen Chelatkomplex ein, dessen Konstitution für den Fall des Al-Alizarinkomplexes bei **Hensel (1967)**, S. 915 angegeben ist. Interessanterweise machte man sich dieses Komplexierungsvermögen des Alizarins nachweislich schon im 17. Jahrhundert zu Nutze, um mit Hilfe der "Krappfütterung" Wachstumserscheinungen in Knochen und Zähnen histologisch nachzuweisen. Dazu gab man Tieren (z.B. Hühnern, Tauben, Schafen, Kaninchen usw.) längere Zeit ein Futter, dem die gepulverte Wurzel von *Rubia tinctorum* beigelegt war. Infolge einer Komplexbildung zwischen dem im Knochen enthaltenen Calcium und dem zugefütterten Alizarin färbten sich dann vor allem diejenigen Partien der Knochensubstanz, die während der Krappfütterung neu gebildet wurden, rot an. Tötete man nun Tiere, die unterschiedlich lange mit Krapp gefüttert worden waren, so konnte man an den Knochenschnitten Bildung und Abbau der Knochensubstanz in Abhängigkeit von der Zeit studieren. Vgl. hierzu **Krause (1926)**. Die Technik der vitalen Krappfärbung, die historisch bis ins Jahr 1567 nachweisbar ist, wurde von einem Berliner Bekannten Graebes, dem Anatomen Natha-

nael Lieberkühn im Jahre 1874 wieder ins Gedächtnis der Wissenschaftler zurückgerufen, vgl. **Lieberkühn (1874)**.

- 304) W.H. Perkin an H. Caro, Sudbury 29.4.1870, SSDM 2174, diese Arbeit, Bd. 2, S. 651. Zur Geschichte der rauchenden H_2SO_4 , vgl. im Übrigen **Lunge (1903)**, S. 869-1001; **Ullmann (1922)**, Bd. 10, S. 280-286.
- 305) Vgl. **Auerbach (1880)**, S. 87. Zum Einfluß, den die zunehmende Anwendung von Sulfonierungsreaktionen auf die Entwicklung der Schwefelsäureindustrie hatte, vgl. **Lunge (1903)**, S. 1075; **Waeser (1930)**, S. 1952.
- 306) Vgl. hierzu **Wichelhaus (1911)**, S. 59ff.
- 307) W.H. Perkin an H. Caro, Sudbury 12.3.1870, SSDM 2172, diese Arbeit, Bd. 2, S. 645.
- 308) Zur Geschichte der Firma Perkin & Sons vgl. **Morris (1956)**; **Edelstein (1956)**; **Cliffe (1957a)**; **Cliffe (1957b)**.
- 309) Tho.D. Perkin an H. Caro, Sudbury 13.5.1870, SSDM 2142, diese Arbeit, Bd. 2, S. 661.
- 310) H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 23.1.1870, SSDM 2127, diese Arbeit, Bd. 2, S. 760.
- 311) Mißliche Erfahrungen mit der Qualität des damaligen Laborglases werden in den Briefen aus jener Zeit immer wieder angesprochen, vgl. z.B. C. Liebermann an H. Caro, Berlin 26.4.1873, SSDM 2093, diese Arbeit, Bd. 2, S. 781.
- 312) Vgl. W.H. Perkin, in: **Ber. 9 (1876)**, S. 281; **Schunk/Roemer (1876)**.
- 313) Vgl. **Schultz (1882)**, S. 950 f., **Houben (1929)**, S. 319 ff., S. 351.
- 314) H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 15.11.1869, SSDM 2125, diese Arbeit, Bd. 2, S. 755.
- 315) H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 24.1.1871, SSDM 2132, diese Arbeit, Bd. 2, S. 779.
- 316) BASF-Firmenarchiv Ludwigshafen, Nachlaß Heinrich Caro.
- 317) **Graebe/Liebermann (1871f)**, S. 130-131.
- 318) J. Wislicenus an F. Riese, Zürich 12.5.1872, in: **Dokumente 2 (1965)**, S. 18.
- 319) C. Graebe an C. Glaser, Frankfurt 17.4.1871, SSDM 1976-29v (5), diese Arbeit, Bd. 2, S. 316.
- 320) C. Liebermann an H. Caro, Berlin 12.7.1874, SSDM 2094, diese Arbeit, Bd. 2, S. 783.
- 321) H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 8.1.1871, SSDM 2131, diese Arbeit, Bd. 2, S. 777. Aus diesem Zitat geht hervor, daß man bei der BASF ganz offenbar schon Ende 1870/Anfang 1871 Druckkalkalischmelzen durchführte, d.h. die Umsetzung von Anthrachinonsulfonsäuren mit wäßriger Alkalilösung im Autoklaven unter Druck durchführte.

b) Die Alkalischmelze

- 322) Vgl. **Graebe/Liebermann (1871f)**. Graebe, Liebermann und Caro mußten schon von Anfang an gewußt haben, daß nach dem Verfahren, das sie am 25.5.1869 in England hatten patentieren lassen (Engl. Patent Nr. 1936), immer ein Gemisch verschiedener Sulfonsäuren gebildet wurde, denn sie sprachen in ihrer Patentbeschreibung immer von "sulphoacids of anthrakinon", wählten also ganz bewußt den Plural. Diese unscharfe Formulierung konkretisierten sie erst 1871, vgl. Anm. 315.
- 323) Dieser Annahme lag ein Analogieschluß zugrunde, den Graebe und Liebermann schon geäußert hatten, bevor sie das Verhalten der Anthrachinonsäuren bei der Kalischmelze überhaupt experimentell studiert hatten. Letzteres war erst 1871 der Fall, vgl. **Graebe/Liebermann (1871f)**, aber schon 1870 gingen die beiden wie selbstverständlich davon aus, daß das Alizarin aus einer Anthrachinondisulfonsäure entstünde und schrieben: "Alizarin läßt sich auch durch Ueberführen des Anthrachinons in Anthrachinonbisulfosäure erhalten, indem diese mit Kalihydrat geschmolzen die beiden Schwefelsäurereste gegen Hydroxyl austauscht. Nähere Angaben hierüber behalten wir uns vor.", vgl. **Graebe/Liebermann (1870g)**, S. 303. Es ist also nicht zu leugnen, daß Graebe und Liebermann die Reaktion, ohne sie näher untersucht zu haben, mit einer gewissen Voreingenommenheit interpretierten.
- 324) **Glaser (1921)**, S. 49. In der Literatur wird oft behauptet, daß die Alkalischmelze von Sulfonsäuren durch die Alizarinherstellung in die industrielle Praxis eingeführt worden sei. Diese Darstellung ist nicht ganz zutreffend: Kurz bevor die technischen Versuche zur Herstellung des Alizarins aufgenommen wurden, hatte der mit Graebe befreundete Hermann Wichelhaus nämlich schon in größerem Maßstabe die Naphthalin-1-sulfonsäure durch Alkalischmelze in das -Naphthol verwandelt, vgl. **Wichelhaus (1904)**.
- 325) W.H. Perkin an H. Caro, Sudbury 14.2.1870, SSDM 2171, diese Arbeit, Bd. 2, S. 639. Vgl. auch die Briefe Perkins an Caro vom 21.2.1870 und vom 12.2.1870. Details zu diesem von Perkin tatsächlich auch weiterhin benutzten Verfahren sind **Perkin (1879a)**, S. 592f. und **Schultz (1882)**, S. 986ff. zu entnehmen. Vgl. auch die Zeichnungen im zweiten Band dieser Arbeit, S. 642, 644, 657.
- 326) Perkin & Sons an H. Caro, Sudbury 21.2.1870, SSDM 2137, diese Arbeit, Bd. 2, S. 643.
- 327) Vgl. **Brunck/Graebe (1880b)**. Offenbar wurde der Goethit von dem Münchener Mineralogen Paul von Groth (1843–1927) kristallographisch untersucht und charakterisiert, vgl. C. Graebe an P. Groth, Genf 19.5.1879, BSB, diese Arbeit, Bd. 2, S. 464. Vgl. im gleichen Zusammenhang C. Graebe an C. Glaser, o.O.; o.D., diese Arbeit, Bd. 2, S. 345.
- 328) **Glaser (1921)**, S. 50.
- 329) Das Auftreten des 2-Hydroxyanthrachinons hatte Glaser schon 1870 beobachtet, wobei er aber noch nichts über die Bedingungen aussagen konnte, unter denen es sich bildete. Er wußte lediglich, daß es ein steter Begleiter des synthetischen Alizarins war, vgl. H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 26.10.1870, SSDM 2130, diese Arbeit, Bd. 2, S. 769. Im Auftrag Glasers und Caros beschäftigten sich Graebe und Liebermann daraufhin sehr ausführlich mit dem Studium dieser Nebenreaktion, vgl. **Graebe/Liebermann (1871f)**, S. 141ff.

- 330) Graebe/Liebermann (1871f), S. 133.
- 331) Vgl. Houben (1929), S. 297, S. 350.
- 332) H. Caro und C. Liebermann, Mannheim 26.10.1870, SSDM 2130, diese Arbeit, Bd. 2, S. 770.
- 333) Vgl. Houben (1929), S. 318ff. Der Chemiker, dem diese wichtige Neuerung zugeschrieben wird, ist ein bei der Firma Gessert angestellter Herr Koch, der gleiche also, der auch die Benutzung von hochprozentigem Oleum in die Alizarinfabrikation eingeführt haben soll.
- 334) Bezeichnenderweise beschäftigte sich Graebe, der an industrierelevanter Grundlagenforschung stets sehr interessiert war, in späteren Jahren ausführlicher mit der allgemeineren Anwendbarkeit der Oxidationsschmelze und stellte fest, daß sich die p-Toluolsulfonsäure unter den Bedingungen einer Alkalischmelze insofern anomal verhielt, als sie unerwarteterweise zu Benzoessäure reagierte, vgl. Graebe/Kraft (1906a) und Graebe/Kraft (1906b).
- 335) Vgl. Graebe/Liebermann (1871f), S. 133ff.
- 336) Graebe/Liebermann (1871f), S. 135.
- 337) Glaser (1921), S. 47.

9.8.2.4. Die Rezeption und die Bedeutung der Alizarinsynthese

- 338) A. Baeyer an A. Kekulé, Berlin 1.3.1869, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt.
- 339) Liebig (1851), S. 55
- 340) J. Liebig an H. Kolbe, München 16.3.1870, SSDM 3612.
- 341) Vgl. Beilstein (1873), S. 61. Außer Graebe und Liebermann wurden noch 15 andere Personen, Firmen oder Regierungen mit einem "Ehrendiplom" ausgezeichnet. Allein 8 davon verlieh man für Leistungen auf dem Gebiet der Teerfarbenchemie bzw. -fabrikation.
- 342) Zur Rolle der Chemie auf der Wiener Weltausstellung und der Zusammensetzung der Jury, die sehr deutlich die enge Verflechtung zwischen Industrie und Hochschule widerspiegelte, vgl. Krätz (1972), S. 45-50.
- 343) C. Graebe an C. Liebermann, Stockholm 7.8.1873, SSDM 1933-81/5 (3, diese Arbeit, Bd. 2, S. 213. In diesem Zusammenhang ist noch ein Brief an den Vater erwähnenswert, in dem Graebe schrieb: "Kürzlich wurde ich durch das Wiener Ehrendiplom Überrascht. Es hat so lange gedauert daß ich schon gar nicht mehr daran dachte. Die äußerst geschmackvolle Ausführung entschädigt für das lange Ausbleiben. Ich erhielt es von dem Reichskanzleramt mit einem sehr verbindlichen von Dellbrück unterschriebenen Brief.", vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 5.6.1875, SSDM 1933-79/5.
- 344) C. Graebe an die Eltern, Berlin 7.1.1869, SSDM 1933-78/14.

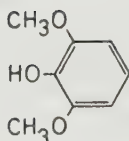
- 345) C. Graebe an die Eltern, Berlin 15.1.1869, SSDM 1933-78/14.
- 346) Vgl. Kap. 11.1.
- 347) Die Konstitutionsformel des Alizarins, insbesondere die exakte Stellung der beiden Hydroxylgruppen, ist vollständig erst 1874 von Baeyer und Caro aufgeklärt worden, und zwar im Verlaufe von Arbeiten, bei denen sie Phthalsäureanhydrid mit verschiedenen Phenolen kondensierten. Vgl. hierzu **Baeyer (1905)**, Bd. 1, S. 620; **Graebe/Liebermann (1876)**, S. 32f.; **Schultz (1882)**, S. 933. Aufschlußreich ist in diesem Zusammenhang insbesondere der Briefwechsel zwischen Baeyer und Caro, den **Wiedenmann (1978)**, Bd. 2, S. 1-73 veröffentlicht hat.
- 348) Zur Geschichte der Anthrachinonfarbstoffe vgl. **Ullmann (1915)**, Bd. 1, S. 486-496; **Greenhalgh (1976)**; **Stolz (1981b)**, S. 38-46.
- 349) Vgl. Kap. 8.2.

10. Graebes Habilitation in Leipzig (Wintersemester 1868/69)

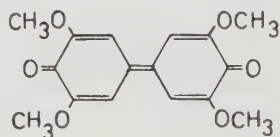
- 1) C. Graebe an die Eltern, Berlin 8.6.1867, SSDM 1933-78|12.
- 2) C. Graebe an die Eltern, Berlin Mittwoch Juli 1868, SSDM 1933-78|13.
- 3) Graebes Vorlesungstätigkeit an der "Königlichen Gewerbe-Akademie zu Berlin" läßt sich anhand offizieller Akten und Archivalien zwar nicht nachweisen, dennoch ist glaubhaft, daß er Vorlesungen gehalten hat. So heißt es in einem Brief an die Eltern: "Zu meiner Ausbildung im Sprechen habe ich, dem Wunsche einiger Bekannten nachkommend, vergangene Woche eine Vorlesung über Chemie begonnen. Ich erwartete, da ich meine Absicht nur mündlich mitgetheilt hatte, fünf bis höchstens zehn Zuhörer und war sehr erstaunt fünfundzwanzig vorzufinden. Meiner ganzen Natur nach, der das Sprechen leichter wie das Schreiben ist, habe ich den Vortrag frei gehalten. Mein eigenes Urtheil sagt mir, daß ich meine Aufgabe leidlich gut gelöst habe; auch einige meiner Freunde haben günstig über meinen Vortrag geurtheilt. Der beste Maßstab wird für mich der Besuch der folgenden Vorlesungen sein. Ich gedenke zweimal wöchentlich dieselben zu halten. ...", vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 26.1.1867, SSDM 1933-78|12. Zum gleichen Thema vgl. auch C. Graebe an die Mutter, Berlin 5.5.1868, SSDM 1933-78|13.
- 4) Vgl. dazu Kap. 9.3.2. und Kap. 9.4.1.
- 5) C. Graebe an die Eltern, Berlin 21.5.1867, SSDM 1933-78|12.
- 6) Vgl. C. Graebe an A. Kekulé, Berlin 22.6.1867, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt, diese Arbeit, Bd. 2, S. 409.
- 7) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 4.8.1867, SSDM 1933-78/12. Dort heißt es: "Kekulé war leider noch nicht hier, doch habe ich Gelegenheit genommen, mit einigen älteren Chemikern zu sprechen. Ich werde aber einen definitiven Entschluß über den Ort meiner Habilitation erst fassen, wenn ich mit Kolbe & Kekulé darüber gesprochen habe Von Lothar Meyer habe ich sehr gerathen bekommen, meine Habilitation noch wenigstens ein Jahr hinauszuschieben und während der Zeit ausschließlich mich mit Arbeiten zur Publikation zu beschäftigen. Er ist der Ansicht ich sollte erst dann Privatdocent werden, wenn alle Welt darüber erstaunt wäre, daß

ich es noch nicht sei. Es hat dies viel für sich und ich befolge vielleicht den Rath."

- 8) C. Graebe an die Eltern, Berlin Sonntag Juli 1868, SSDM 1933-78/13. Daß die Wahl schließlich auf Leipzig fiel, wurde außerdem von der Überlegung bestimmt, daß dort die Chancen, innerhalb der nächsten drei Jahre eine außerordentliche Professur zu erhalten, als relativ aussichtsreich galten.
- 9) Vgl. Kap. 9.5.
- 10) C. Graebe an die Eltern, Berlin 28.7.1868, SSDM 1933-78/13.
- 11) Gutachten von H. Kolbe, Leipzig 29.8.1868, Archiv der Karl-Marx-Universität Leipzig, Signatur UAL, PA 515, fol. 2r.
- 12) Vgl. Kap. 4.1.
- 13) Kolbe (1869), S. 38.
- 14) H. Kolbe an J. Volhard, Leipzig 16.12.1874, SSDM 3676. Das in diesem Brief erwähnte "Coerulignon" (von lat.: coeruleus = himmelblau; lignum = Holz) war ein blauer Farbstoff, der zum ersten Mal bei der Reinigung von Essigsäure isoliert worden war, die man aus Buchenholz durch Einwirkung von Kaliumdichromat gewonnen hatte. Die Bildung des "Coerulignons" beruhte auf einer Oxidation des im Buchenholzteer immer enthaltenen Pyrogallol 1,3-dimethylethers:



Pyrogallol-1,3-dimethylether



"Coeruglinon" oder "Cedriret"
(3,5,3',5'-Tetramethoxy-
4,4'-diphenochinon)

Im Graebe-Nachlaß hat sich übrigens ein interessanter Brief des Chemikers Wilhelm Körner erhalten, in dem auf diese Reaktion Bezug genommen wird, vgl. W. Körner an C. Graebe, Mailand 7.1.1903, SSDM 1976-29 G.

- 15) Gutachten von O.L. Erdmann, o.O. , o.D. , Archiv der Karl-Marx-Universität Leipzig, Signatur UAL, PA 515, fol. 3.
- 16) Vgl. Kap. 10, Anm. 8.
- 17) Gutachten von O.L. Erdmann, o.O. , o.D. , Archiv der Karl-Marx-Universität Leipzig, Signatur UAL, PA 515, fol. 3. Erdmann dürfte sich besonders über Graebes Chinonuntersuchungen gefreut haben, da bei diesen das von Erdmann seinerzeit entdeckte Chloranil (Tetrachlor-p-benzochinon) eine wichtige Rolle spielte.

- 18) C. Graebe an die Eltern, Berlin [Dezember 1868], SSDM 1933-78/13. Erdmann hatte in seinem oben, Anm. 15 und Anm. 17 erwähnten Gutachten expressis verbis geschrieben: "Ich möchte aber wünschen daß H. Dr. Gräbe veranlaßt werde seiner Abhandlung eine Einleitung vorzuschicken, in welcher er zunächst das Historische des Gegenstandes berühren, dann aber die Gründe für seine theoretischen Ansichten darlegen könnte. Eine solche Darlegung würde natürlich weit mehr und interessanteren Stoff für die Disputation liefern als das vorliegende Detail der Untersuchung liefern kann."
- 19) Vgl. Protokoll der philosophischen Fakultät, Leipzig 2.12.1868, Archiv der Karl-Marx-Universität Leipzig, Signatur UAL, PA 515, fol. 5.
- 20) Vgl. Kap. 10, Anm. 19, fol. 5r.
- 21) C. Graebe an die Eltern, Berlin 1.2.1869, SSDM 1933-78/14.
- 22) Aus der Formulierung des entsprechenden Gesuches ist ganz deutlich Graebes enormes Selbstbewußtsein herauszuhören: "Die von mir im Laufe des Winters aufgefundenen künstliche Darstellung des Alizarins, die mich bisher verhindert hat nach Leipzig zu kommen, nöthigt mich leider den Beginn meiner Vorlesungen noch um ein Semester hinauszuschieben. Ich wende mich daher an Sie mit der Bitte, die hochlöbliche phil. Facultät zu veranlassen, mir für das Sommersemester d.J. Urlaub zu ertheilen. Meine Bitte wird, wie ich hoffe, nicht unbescheiden erscheinen, sondern durch die Verhältnisse entschuldigt werden. Die Wichtigkeit, welche meine Entdeckung, die ich mit Herrn Dr. Liebermann zusammen gemacht habe, für die Industrie erlangen kann, wenn es gelingt sie in die Praxis einzuführen, wird es Ihnen als gerechtfertigt erscheinen lassen, daß ich der Ausarbeitung derselben ein Semester meiner Docentencarriere opfere. Ich bin genöthigt, in den nächsten Monaten Versuche im Großen zu machen & mir jederzeit freie Hand zum Reisen zu reserviren.", vgl. C. Graebe an Unbekannt, Berlin 11.4.1869, Archiv der Karl-Marx-Universität Leipzig, Signatur UAL, PA 515, fol. 3r.
- 23) Vgl. Graebes Briefe an die Eltern aus den Jahren 1868 und 1869.
- 24) C. Glaser an A. Kekulé, Mannheim 2.9.1869, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt. Eine ähnliche Empfehlung hatte unabhängig davon auch Graebes Freund Otto Olshausen ausgesprochen, der schon im Januar 1869 an Kekulé schrieb: "Daß Landolt aus Bonn geht, habe ich gehört; sollten Sie einen ausserordentlichen Professor, der zugleich am Laboratorium thätig sein würde, in Aussicht genommen haben, so denken Sie vielleicht dabei an Gräbe, dessen schöne Arbeiten ihm unter den jüngeren Chemikern gewiß begründete Ansprüche auf eine derartige Stellung gewähren, vorausgesetzt natürlich, daß er nicht doch noch die technische Laufbahn schließlich wählen sollte.", vgl. O. Olshausen an A. Kekulé, Offenbach a.M. 3.1.1869, Kekulé-Sammlung, TH Darmstadt. Interessant an diesem Zitat ist, daß die engeren Freunde Graebes zu Beginn des Jahres 1869 offensichtlich die Möglichkeit noch nicht ganz ausschließen wollten, daß der habilitierte "Entdecker der Alizarinsynthese" sich doch noch zu einer Karriere als Industriechemiker oder gar als selbständiger Fabrikant entscheiden würde.
- 25) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Leipzig 26.10.1869, SSDM 1933-78/14 und C. Graebe an A. Kekulé, Leipzig 26.10.1869, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt, diese Arbeit, Bd. 2, S. 416. .

- 26) C. Graebe an die Eltern, Leipzig 26.10.1869, SSDM 1933-78/14.
- 27) C. Graebe an die Eltern, Leipzig 15.1.1870, SSDM 1933-78/15. Die Hoffnung, Erdmanns Stelle übernehmen zu können, sollte sich aber nicht erfüllen: Nach langen Verhandlungen berief die Fakultät 1871 schließlich den Physiker Gustav Wiedemann (1826-1899) nach Leipzig, der das zweite chemische Laboratorium in "Physikalisch-chemisches Laboratorium" umbenannte. Mit Wiedemanns Nachfolger Wilhelm Ostwald (1853-1932) begann dann der außerordentliche Aufschwung der physikalischen Chemie in Leipzig.
- 28) Vgl. **Wiedemann (1973)**, Bd. 1, S. 12. Heinrich Caro und Baeyer kannten einander schon seit 1862, aber erst 1873, während der Naturforscherversammlung in Wiesbaden, fand zwischen beiden eine Begegnung statt, aus der sich in Kürze eine sehr enge, vertraglich fixierte Zusammenarbeit zwischen Baeyer und der BASF ergab. Als treibende Kraft muß dabei Caro gesehen werden, dem es 1873 gelungen war, eine von Baeyer dargestellte Verbindung, das Fluorescein, durch Bromierung so zu modifizieren, daß dabei ein technisch verwertbarer Farbstoff, das Eosin, entstand. Vor dem Hintergrund dieser Entdeckung war es Caro ein leichtes, Baeyer davon zu überzeugen, daß es für beide Seiten nützlich und gewinnbringend sei, fürderhin zusammenzuarbeiten.
- 29) A. Baeyer an A. Kekulé, [o.O.], [o.D.], Kekulé-Sammlung TH Darmstadt. Baeyer und Graebe blieben fortan in brieflichem Kontakt miteinander, doch ist von diesem Briefwechsel leider nur ein sehr geringer Teil erhalten geblieben, vgl. diese Arbeit, Bd. 2, S. 541-554. Graebe kam später insofern eine besondere Position unter allen Baeyer-Schülern zu, als er der an Jahren Älteste war - Baeyer und Graebe trennten nur sechs Jahre voneinander! An herausragenden Geburtstagen und Jubiläen Baeyers wurde deshalb immer Graebe darum gebeten, als "ältester Schüler" eine Ehrenansprache auf seinen ehemaligen Lehrer zu halten. Vgl. **Graebe (1905i)**; **Graebe (1915)**; **Graebe (1917)**.
- 30) Zur Geschichte des Leipziger Universitätslaboratoriums vgl. **Strube (1965)**, **Treiba (1959)**, S. 466f.
- 31) C. Graebe an C. Liebermann, Leipzig 7.11.1869, SSDM 1933-81/1 (11, diese Arbeit, Bd. 2, S. 180.
- 32) Vgl. C. Graebe an C. Liebermann, Leipzig 19.11.1869, SSDM 1933-81/1 (12, diese Arbeit, Bd. 2, S. 181. Vgl. auch: C. Graebe an die Eltern, Leipzig 31.10.1869, SSDM 1933-78/14. Da Graebes im Wintersemester 1869/70 gehaltenen Vorlesungen zu kurzfristig angekündigt wurden, sind sie im entsprechenden Vorlesungsverzeichnis der Universität Leipzig nicht aufgeführt.
- 33) **Mohr (1917)**, S. 4. Graebe und Ernst von Meyer, der später eine Tochter Kolbes heiratete, kannten einander recht gut. Wie ihre Korrespondenz beweist, trafen sie sich vor allem in ihrem gemeinsamen Interesse an der Chemiegeschichte. Vgl. diese Arbeit, Bd. 2, S. 531-540.
- 34) C. Graebe an die Eltern, Leipzig 24.11.1869, SSDM 1933-78/14.
- 35) Vgl. Kap. 9.8.2.3., Anm. 283.

11. Professur in Königsberg (Sommer 1870 - Winter 1875)

- 1) C. Graebe an die Eltern, Leipzig 9.3.1870, SSDM 1933-78/15. Der Geheime Oberregierungsrat Olshausen, der in diesem Brief erwähnt wird, war der Vater eines Heidelberger Studienkameraden, der in Graebes Jugendbriefen an die Eltern mehrfach genannt wird. Näheres über die Biographie von Oberregierungsrat Olshausen bzw. dessen Sohn Otto ergibt sich aus Ber. 55 (1922) A, S. 22. Möglicherweise hat persönliche Protektion eine gewisse Rolle gespielt, als Graebe den Ruf nach Königsberg erhielt. In Graebes Nachlaß hat sich noch ein Brief erhalten, den Otto Olshausen, der zeitweilig in Offenbach als Industriechemiker in einer Teerfarbenfabrik arbeitete und dann als Assistent Hofmanns in Berlin tätig war, seinerzeit an Graebe schrieb. Vgl. O. Olshausen an C. Graebe, Berlin 23.11.1915, SSDM 1933-95.
- 2) Vgl. ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Rep. 76 Va Sekt. 11 Tit. IV Nr. 21 Bd. 8 Bl. 4r.
- 3) Aktennotiz vom 16.3.1870, ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Rep. 76 Va Sekt. 11 Tit. IV Nr. 21 Bd. 7 Bl. 205r und Bl. 206.
- 4) A. Baeyer an A. Kekulé, o.O., o.D., Kekulé-Sammlung TH Darmstadt. Vgl. auch **Baeyer (1905)**, Bd. 1, S. XVI, wo Baeyer angibt, wie er die Tatsache, in Berlin geblieben und nicht nach Königsberg gegangen zu sein, auszunutzen versuchte, um in Berlin beruflich weiterzukommen. Gewissermaßen als Entschädigung für seine gegenüber der Gewerbeakademie erwiesene Treue wurde Baeyer 1870 zum Mitglied der Technischen Deputation für Gewerbe ernannt, einer Behörde, die maßgeblichen Einfluß auf alle preußischen Patenterteilungsverfahren hatte, vgl. **Matschoss (1911)**; **Rectanus (1934)**. Baeyer war damit also an einen gerade für einen Chemie-Professor nicht unwesentlichen Posten gelangt, der erhebliche Einflußnahme ermöglichte. Zugunsten des Königsberger Chemie-Lehrstuhles muß allerdings gesagt werden, daß Hans Hübner (1837-1884), der lange Zeit außerordentlicher Professor an dem von Wöhler geleiteten Göttinger Universitätslaboratorium war, liebend gern einen Ruf nach Königsberg erhalten hätte, da ihm diese Stelle immerhin ein größeres Maß an Selbständigkeit versprochen hätte. In diesem Sinne hatte sich Hübner z.B. mit folgender Bitte an seinen ehemaligen Lehrer Kekulé gewandt: "Da der Geheimrath Wöhler, wie es scheint, keine Lust hat die chemischen Verhältnisse hier irgendwie zu ändern u. auch kein anderer Chemiker, wenn Sie es nicht thun wollen, sich meiner annimmt, so möchte ich Sie bitten, sollte es Ihr wissenschaftliches Gewissen gestatten, Ihren Einfluß bei der Besetzung der chemischen Professur in Königsberg für mich geltend zu machen. Würde ich beim Ministerium genannt oder gar durch die Fakultät vorgeschlagen, so wäre viel für mich erreicht. Meine Stellung hier in vollständiger Abhängigkeit u. höchst untergeordneten Verhältnissen wird täglich unhaltbarer.", vgl. H. Hübner an A. Kekulé, Göttingen 3.7.1869, Kekulé-Sammlung, TH Darmstadt. Es war also auch sehr von den Ansprüchen eines Bewerbers abhängig, ob er das Angebot, in Königsberg Chemie-Ordinaris zu werden, als verlockend empfand oder nicht.
- 5) Zur Geschichte des chemischen Unterrichts an der Universität Königsberg vgl. **Schmitz (1969)**, S. 219-230 und S. 355.
- 6) Vgl. **Liebig (1840)**, S. 4, wo es heißt: "Königsberg ist berühmt als die trefflichste Schule für mathematische Physik; ... Ich habe nie gehört, daß man in Königsberg Gelegenheit hat, sich in Chemie gründlich zu unterrichten; ein Laboratorium, ein Lokal existirt nicht, ein Fond zu sei-

ner Unterhaltung wird damit natürlich ganz entbehrlich. Dulk hat nicht über 150 Thlr. zu verfügen, womit man den Verbrauch an Brennmaterial nicht bestreiten kann."

7) Vgl. **Matthes (1928)**.

8) C. Graebe an die Eltern, Leipzig 13.3.1870, SSDM 1933-78/15. In diesem Zitat steht die Währungsbezeichnung R = Rth für "Reichstaler". Um das von Graebe angegebene Gehalt in Beziehung zu setzen zu den Einkünften anderer zeitgenössischer Chemiker, sei auf folgende Sachverhalte aufmerksam gemacht: In der Zeit vor 1900 bezogen die Ordinarien für Chemie, verglichen mit den Lehrstuhlinhabern anderer Fächer, die niedrigsten Gehälter, verfügten aber durch ihre Beziehungen zu industriellen Unternehmen über beträchtliche Nebeneinnahmen, vgl. **Welsch (1985)**, S. 78. Auch Graebes Bezüge waren in der Königsberger Zeit sehr viel größer, als die in diesem Brief angegebenen Zahlen vermuten lassen, denn sein Alizarinvertrag mit der BASF lief erst 1876 aus und brachte ihm jährlich zusätzlich ein mehrfaches seines Professorenhaltes ein, vgl. Kap. 9.8.2.2.b. Verglichen mit Kolbe, der als Leiter des damals größten deutschen Universitätslaboratoriums sicherlich zu den Spitzenverdienern unter den Chemie-Ordinarien zählte, nahm sich das amtliche Gehalt Graebes dagegen eher bescheiden aus. Kolbe hatte in einem Brief an Volhard zugegeben: "Sie fragen mich nach meinem Gehalt und meinen anderen Einkünften als Professor. Der erstere beträgt 2000 Thaler; die Honorare belaufen sich auf etwas über 5000 Thaler das Jahr. Dazu kommen noch etwa 500 bis 600 Thaler für Examina, Promotionen etc.", vgl. H. Kolbe an J. Volhard, Leipzig 16.5.1873, SSDM 3663.

9) Vgl. Ernennungsurkunde des Privatdozenten Dr. Carl Graebe zum ordentlichen Professor in Königsberg, ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Rep. 76 Va Sekt. 11 Tit. IV Nr. 21 Bd. 7 Bl. 205-205r.

10) Wie aus dem "Verzeichnis der auf der Königlichen Albertus-Universität zu Königsberg in Pr. ... zu haltenden Vorlesungen" hervorgeht, las Graebe jeweils im Wintersemester den anorganischen Teil seiner sich über zwei Semester erstreckenden fünfstündigen Grundvorlesung; im Sommersemester folgte dann der organische Teil. Außerdem las Graebe jedes Semester noch eine einstündige Vorlesung über diverse Themen, z.B. über "Theoretische Chemie" (WS 1870/71; SS 1871), "Ausgewählte Kapitel der technologischen Chemie" (WS 1873) usw.

11) C. Graebe an A. Kekulé, Königsberg 24.11.1870, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt, diese Arbeit, Bd. 2, S. 417-418. Auch in einem Brief an den Vater äußerte sich Graebe mit beißender Ironie über den Mangel an Studenten: "Ferner habe ich für hiesige Verhältnisse relativ viele Praktikanten, die sich der Chemie als Beruf widmen wollen, nemlich zwei.", vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 3.11.1870, SSDM 1933-79/2. Der in dem Brief an Kekulé erwähnte Hermann Spirgatis (1822-1899) war seit 1861 a.o. Professor für Pharmazie und Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Laboratoriums der Universität Königsberg. Graebe äußerte sich in seinen Briefen immer sehr abfällig über diesen Kollegen.

12) Vgl. Kap. 10., Anm. 31.

- 13) V. Meyer an H. Caro, Brief vom 22.11.1883, zit. nach Meyer (1917), S. 149.
- 14) Leider gibt es keine konkrete, anhand der Matrikel erarbeitete Statistik über die zahlenmäßige Entwicklung der Chemiestudenten an der Universität Königsberg im 19. Jahrhundert. Wenn man Graebes Äußerungen Glauben schenkt, so arbeiteten zumindest im Sommersemester 1875 mehr Studenten als gewöhnlicherweise in seinem Laboratorium. Vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 4.5.1875, SSDM 1933-79/5.
- 15) Vgl. Graebes Publikationsliste im bibliographischen Anhang. Von Graebes wenigen Königsberger Schülern gelangte auch nur ein entsprechend kleiner Prozentsatz in Wissenschaft und Industrie zu Rang und Namen. Zu erwähnen wären hier vor allem Heinrich Slakowski (1846-1929), der zeitweise Graebes Assistent war und später Chemieprofessor in Münster wurde, Gustav Schultz (1851-1928), der zeitweilig ebenfalls bei Graebe Assistent war und nach kurzer Industrietätigkeit den Lehrstuhl für Chemische Technologie an der TH München übernahm, sowie Richard Klebs (1850-1911), der 1880 Geologe an der geologischen Landesanstalt in Berlin wurde.
- 16) Vgl. Graebes Publikationsliste im bibliographischen Anhang und Abb. 26a,b.
- 17) C. Graebe an den Vater, Königsberg 8.12.1875, SSDM 1933-79/5.
- 18) Während dank der verdienstvollen Arbeit von Borscheid (1976), S. 67, die Entwicklung der Studentenzahlen im Fache Chemie für Heidelberg gut ausgewiesen ist, ist ähnliches Material für Königsberg noch nicht verfügbar. Die Darstellung stützt sich deshalb im folgenden ausschließlich auf das Bild, das sich aus Graebes Briefen ergibt. Graebes Eindrücke mit Hilfe neuerer Darstellungen der Universitätsgeschichte Königsbergs abzusichern und zu verifizieren, gelang mangels einschlägiger Literatur leider nicht.
- 19) C. Graebe an den Vater, Königsberg 5.6.1875, SSDM 1933-79/5.
- 20) C. Graebe an C. Liebermann, Königsberg 8.4.1875, SSDM 1933-81/7 (3, diese Arbeit, Bd. 2, S. 237.
- 21) C. Graebe an den Vater, Königsberg 22.3.1873, SSDM 1933-79/3.
- 22) Graebe schrieb: "Die Mediciner im Laboratorium zum Arbeiten zu bringen, ist mir dadurch gelungen, daß ich für dieselben ein halbes Practicum, welches nur halb so viel Zeit & Geld kostet, eingerichtet habe.", vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 3.11.1870, SSDM 1933-79/2.
- 23) Vgl. C. Graebe an P.v. Groth, Königsberg 29.10.1874, BSB Grothiana Brief 4, diese Arbeit, Bd. 2, S. 462-463. Ferner: C. Graebe an P.v. Groth, Königsberg 12.12.1874, BSB Grothiana Brief 4, diese Arbeit, Bd. 2, S. 463 - 464.

- 24) C. Graebe an den Vater, Königsberg 25.2.1872, SSDM 1933-79/1. Der Professor für landwirtschaftliche Chemie, der 1873 schließlich nach Königsberg berufen wurde, war Carl Heinrich Ritthausen (1826-1912). Ritthausen ist vor allem durch seine Studien über die "Eiweißkörper" des Getreides und der Hülsenfrüchte in die Chemieggeschichte eingegangen und als derjenige, der mit seiner Erstisolierung der Glutaminsäure einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung der Proteinchemie lieferte.
- 25) Graebe schrieb: "Ich bin begierig, was der neue Etat mir für mein Institut bringt, denn dies ist mir augenblicklich wichtiger wie eine Gehaltszulage von 200-300 R, die wahrscheinlich auch eintreten wird. Wie ich erfahren, sind R 1400 für Verbesserung meiner Wohnung bewilligt ...", vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 25.2.1872, SSDM 1933-79/1. Und an anderer Stelle: "Für mein Laboratorium habe ich auf dem nächsten Etat eine ziemliche Bereicherung meiner Mittel, leider habe ich in Bezug auf einige Punkte noch zu wenig gefordert, doch haben sich schließlich meine Mittel, Assistenten - & Dienergehalt & Fond für sachliche Ausgaben zusammen genommen, seit ich hier bin gerade verdoppelt.", vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 30.11.1872, SSDM 1933-79/1.
- 26) "Vorläufig trete ich ein Zimmer an das Laboratorium ab ...", vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 23.5.1870, SSDM 1933-79/2.
- 27) C. Graebe an den Vater, Königsberg 1.1.1873, SSDM 1933-79/3. **Matthes (1928)**, S. 1050 gibt an, daß Graebe im Oktober 1875 die verschwindend kleine Summe von 3490 Talern zu baulichen Veränderungen des Labors genehmigt wurde.
- 28) Detaillierte Angaben über die Gegebenheiten im neuen Königsberger Universitätslaboratorium findet man nebst Lageplänen und Aufrißzeichnungen im Centralblatt der Bauverwaltung 7 (1887), S. 201-202.

11.1. Der psychische Zusammenbruch

- 29) C. Graebe an den Vater, Königsberg 30.12.1873, SSDM 1933-79/3.
- 30) Zu den Marburger Berufungsverhandlungen im Jahre 1875 vgl. auch **Meinel (1978)**, S. 149-155.
- 31) Konzept des Votums der philosophischen Fakultät der Philipps-Universität Marburg vom 23.6.1875, Hessisches Staatsarchiv Marburg, Bestand 307d, Nr. 112.
- 32) Noch im Juni schrieb Graebe: "In Bezug auf Marburg habe ich verschiedene Bedenken. An Zuhörerzahl verliere ich, ob ich dafür Ersatz im Laboratorium finde ich doch sehr fraglich. Ferner ist die Besetzung der naturwissenschaftlichen Fakultät daselbst meist eine sehr schwache. Keinenfalls entscheide ich mich ... ohne ... mich in Marburg zu vergewissern wie die Laboratoriumsverhältnisse sind.", vgl. C. Graebe an C. Liebermann, Königsberg 20.6.1875, SSDM 1933-81/7 (5, diese Arbeit, Bd. 2, S. 239. Vgl. auch Graebes Briefe an den Vater aus der Zeit vom 4.5.1875 bis zum 23.9.1875, SSDM 1933-79/5. Sehr bezeichnend für die schlechte Meinung, die auch Kol-

legen über die Verhältnisse in Marburg hatten, ist eine Äußerung Kolbes, der als ehemaliger Ordinarius der Philipps-Universität ja wissen mußte, worüber er sprach: "Ich hatte es als ausgemacht angesehen, dass Gräbe Baeyers Nachfolger in Straßburg würde; um so mehr bin ich erstaunt zu hören, daß er nach Marburg berufen sein und die Absicht haben soll, dahin zu gehen.", vgl. H. Kolbe an J. Volhard, Leipzig 22.6.1875, SSDM 3662.

- 33) Schon Carius hatte sich darum bemüht, für Marburg einen Neubau des Universitätslaboratoriums durchzusetzen, jedoch ohne Erfolg. Vgl. **Meinel (1978)**, S. 141ff.
- 34) C. Graebe an den Vater, Königsberg 16.10.1875, SSDM 1933-79/5.
- 35) C. Graebe an H. Caro, Königsberg 18.10.1875, SSDM 1994, diese Arbeit, Bd. 2, S. 36.
- 36) Bereits aus den ersten Briefen, die Graebe bei seinem Eintreffen in Königsberg im April 1870 geschrieben hatte, sprach Enttäuschung: "Der erste Eindruck von Königsberg ist kein günstiger, Straßen & Häuser entsprechen wenig denen anderer großer Städte ... Das Laboratorium ist wie ich erwartete recht veraltet & werde ich sehr viel zu thun bekommen, um nur ein leidliches Institut daraus zu machen. Die Wohnung macht in ihrem jetzigen Zustand keinen erfreulichen Eindruck, doch wird sich dies beseitigen lassen.", vgl. C. Graebe an den Vater, Königsberg 23.4.1870, SSDM 1933-79/2. Die einmal gefaßte Aversion gegen Königsberg blieb bestehen, so lange Graebe dort lebte.
- 37) Graebe verkehrte in Königsberg viel mit dem berühmten Staatsrechtler Paul Laband (1838-1918), einem noch unverheirateten Vetter des BASF-Chemikers Heinrich Caro. Laband und Graebe kannten sich schon seit ihrer gemeinsamen Studienzeit in Heidelberg. 1864 war Laband Professor für Rechtsgeschichte und deutsches Privatrecht in Königsberg geworden. Als er 1872 einem Ruf nach Straßburg folgte, übernahm der Rechtshistoriker Felix Dahn (1834-1912), der durch seine historischen Romane bis heute unvergessen ist, Labands Königsberger Lehrstuhl.
- 38) C. Graebe an den Vater, Königsberg 15.11.1875, SSDM 1933-79/5.
- 39) C. Graebe an den Vater, Königsberg 5.12.1875, SSDM 1933-79/5.
- 40) V. Meyer an A. Baeyer, Zürich 23.2.1876, SSDM 7091.
- 41) Konsul C. Graebe an seinen Sohn, [o.O.] 5.12.1875, SSDM 1933-80/1.
- 42) Vgl. die Briefe, die Graebe aus Blankenburg an Liebermann schrieb, diese Arbeit, Bd. 2, S. 244-250. Das "Maison de santé", in dem sich Graebe aufhielt, bevor er das Sanatorium im Harz aufsuchte, ist im Berliner Adressbuch von 1877, S. 86, als private Heilanstalt für Nerven- und Gemütskranke ausgewiesen.
- 43) C. Liebermann an H. Caro, Berlin 24.7.1876, SSDM 2096, diese Arbeit, Bd. 2, S. 784f.
- 44) Vgl. C. Graebe an den Oberpräsidenten und Kurator der Universität Königsberg, Herrn v. Horn, Blankenburg 16.10.1876, ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Rep. 76 Va Sekt. 11 Tit. IV Nr. 21 Bd. 7 Bl. 199-200. Dem genannten Schreiben Graebes ist ein Attest seines behandelnden Arztes, Dr. Otto Müller, beigelegt.

- 45) Der Kurator der Universität Königsberg, Herr v. Horn, an den Kultusminister, Herrn Dr. Falk, Königsberg 23.1.1877, ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Tep. 76 Va Sekt. 11 Tit. IV Nr. 21 Bd. 10 Bl. 238-241v.
- 46) C. Graebe an den Kultusminister, Herrn Dr. Falk, Zürich 9.3.1877, ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Rep. 76 Va Sekt. 11 Tit. IV Nr. 21 Bd. 10 Bl. 280-280v.
- 47) Der Kurator der Universität Königsberg, Herr v. Horn, an den Kultusminister, Herrn Dr. Falk, Königsberg 14.3.1877, ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Rep. 76 Va Sekt. 11 Tit. IV Nr. 21 Bd. 10 Bl. 278-278v.
- 48) Handschriftliche Notiz von Kultusminister Dr. Falk, ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Rep. 76 Va Sekt. 11 Tit. IV Nr. 21 Bd. 10 Bl. 282.
- 49) Handschriftliche Notiz von Kultusminister Dr. Falk, ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Rep. 76 Va Sekt. 11 Tit. IV Nr. 21 Bd. 10 Bl. 282.

11.2. Graebes Arbeiten in Königsberg

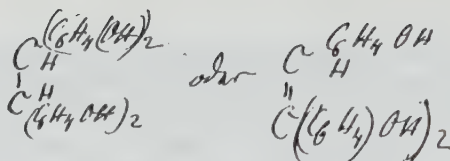
- 50) Wenn es nur irgendwie möglich war, verband Graebe die Besuche bei seinem in Frankfurt lebenden Vater und seine Ferienreisen immer mit einem persönlichen Zusammentreffen mit den BASF-Chemikern Caro und Glaser.

11.2.1. Graebes Beiträge zur Konstitutionsaufklärung der Triphenylmethanfarbstoffe

- 51) Vgl. **Bernthsen (1912)**, S. 2021. Als Beleg für Caros tiefes Interesse an der Chemie des Rosanilins kann auch das Zitat in Kap. 9.8.2.3., Anm. 266, herangezogen werden.
- 52) **Stolz (1980)**, S. 84-101 gibt ein sehr materialreiches Bild von den Entwicklungsphasen, die sich in der Geschichte der Triphenylmethanfarbstoffe unterscheiden lassen.
- 53) H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 8.1.1871, SSDM 2131, diese Arbeit, Bd. 2, S. 777.
- 54) Vgl. **Liebermann (1872)**; **Liebermann (1873)**.
- 55) Vgl. **Liebermann (1878)**; **Liebermann (1883)**.
- 56) Zum ersten Mal werden Graebes Untersuchungen über die Fuchsinderivate in einem Brief vom November 1872 erwähnt, vgl. C. Graebe an H. Caro, Königsberg 10.10.1872, SSDM 1982, diese Arbeit, Bd. 2, S. 20.
- 57) Offenbar hatten Baeyer und Caro bei einem persönlichen Treffen im März/April 1874 auch über den Stand der Fuchsin-Untersuchungen gesprochen, denn Baeyer unternahm daraufhin einige diesbezügliche Versuche, vgl. **Wiedenmann (1978)**, Bd. 2, S. 10 und diese Arbeit, Bd. 2, S. 26. Ab Mai 1876 beteiligte sich der Baeyer-Schüler Emil Fischer an den einschlägigen Experimental-Untersuchungen, vgl. **Wiedenmann (1978)**, Bd. 2, S. 65.

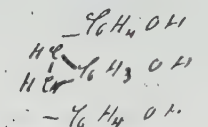
- 58) Die Konstitutionsaufklärung der Fuchsinfarbstoffe ist von der neueren Chemiegeschichtsschreibung, wenn man einmal von dem kurzen Exkurs bei **Schmauderer (1971b)**, S. 534-535 absieht, noch nirgends rekonstruiert worden. Sehr brauchbar ist diesbezüglich allerdings die historische Einleitung, die **Fischer/Fischer (1878a)**, S. 243-251, ihrer großen Annalen-Abhandlung über die Triphenylmethan-Farbstoffe vorausschickten und auch die Emil-Fischer-Biographie von Kurt Hoesch (1882-1932), vgl. **Hoesch (1921)**, S. 219-228; vgl. ferner **Graebe (1920)**, S. 354ff.
- 59) Die Tatsache, daß man bis zum Jahre 1876, in dem die beiden Vettern E. und O. Fischer das Rosanilin-Problem endgültig lösten, oftmals mit unreinen Ausgangssubstanzen gearbeitet hatte und bei Synthesversuchen von den falschen Molverhältnissen (z.B. an o-Toluidin und p-Toluidin) ausgegangen war, hatte immer wieder zu erheblichen Komplikationen geführt. Graebe mußte sich z.B. sehr lange mit dem Problem herumschlagen, ob das von Schorlemmer gut studierte Aurin und die um eine Methylgruppe reichere Rosolsäure nun identische Verbindungen seien oder nicht. Der wahre Grund für seine Schwierigkeiten war natürlich, daß er immer unreine Substanzen analysiert hatte: "Mit dem Aurin habe ich nicht viel Glück gehabt, es scheinen zwei Körper darin zu sein Es ist mir darnach fraglich, ob das Aurin, welches Sie mir schickten aus reinem Phenol war", vgl. C. Graebe an H. Caro, Königsberg 8.6.1874, SSDM 1988, diese Arbeit, Bd. 2, S. 27-28. Und an anderer Stelle: "Ich halte es ... für wünschenswerth in der Abhandlung über Rosolsäure schon bestimmt anzugeben, ob sie mit Aurin identisch ist oder nicht. Wie früher erhielt ich bei selbst dargestelltem Aurin analytische Zahlen, welche nicht scharf mit denjenigen von Schorlemmer stimmen; erst in den Ferien ... erhielt ich Schorlemmer's Aurin Trotzdem ich an eine Verschiedenheit nicht glauben wollte, muß ich sie jetzt für wahrscheinlich halten. ... Da Schorlemmer mir schreibt, er würde das Aurin nicht weiter verfolgen, so werde ich mit dieser Verbindung weiter arbeiten. Welches ist die beste Quelle für absolut reines Phenol? Ich glaube die Schwierigkeiten, welche ich hatte rühren von Unreinigkeiten dieses Körpers her.", vgl. C. Graebe an H. Caro, [o.O.] 16.4.1875, SSDM 1991, diese Arbeit, Bd. 2, S. 30-31.
- 60) 1874 war Graebe zumindest stutzig geworden, ob Hofmanns Ergebnisse tatsächlich als feststehend zu betrachten seien, und schrieb an Caro: "Haben Sie in der Fabrik unter den Violetts nie Andeutungen gefunden, daß ein Tetramethylrosanilin existirt? ... Hoffentlich bin ich bald wieder frisch zum Arbeiten, um diese nicht leichten Fragen, die man auch Hofmann gegenüber nicht gründlich genug nehmen kann, klar durchzuarbeiten.", vgl. C. Graebe an H. Caro, Königsberg 2.5.1874, SSDM 1987, diese Arbeit, Bd. 2, S. 26.
- 61) So schrieb **Kekulé (1866a)**, S. 672: "Vielleicht ist diese Ansicht insofern etwas zu modificiren, dass man annimmt, die beiden Methylradicale der von den zwei Toluidinmoleculen herrührenden Reste spielen für den Zusammenhang des complicirten Molecüls eine wesentliche Rolle. Sie sind vielleicht unter sich durch das dritte Stickstoffatom gebunden; oder sie vermitteln den Zusammenhang mit dem dritten Benzolrest."
- 62) Vgl. **Caro/Wanklyn (1866)**.
- 63) Caro und Wanklyn leiteten diese Formeln vom Ethylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ab und stellten sich vor, daß dessen Wasserstoffatome in der Rosolsäure bzw. deren Derivaten partiell durch Phenylreste ersetzt seien. Diese Vorstellung prägte das Bild, das sich Baeyer bzw. Graebe fast zehn Jahre später von den genannten Verbindungen machten, immer noch sehr deutlich:

Baeyer (1874):



Vgl. Wiedenmann (1978), Bd. 2, S. 10.

Graebe (1875):



Vgl. diese Arbeit, Bd. 2, S. 33.

64) Caro (1866), S. 564.

65) Vgl. Ber. 6 (1873), S. 1390-1392.

66) Graebe/Caro (1875c), S. 186.

67) Vgl. Graebe/Caro (1875c), S. 187. Graebe und Caro wußten zwar, daß die Summenformel der Diazoverbindung des Rosanilins die Annahme dreier Aminogruppen nahelegte; aufgrund des beobachteten Überganges vom Rosanilin in die Rosolsäure hätte das aber zwangsläufig bedeutet, daß sie in der Rosolsäure drei freie Hydroxylgruppen hätten annehmen müssen, was aber wiederum unwahrscheinlich war: Acetylierungsversuche hatten nämlich gezeigt, daß nur in der Leukorosolsäure drei freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, nicht aber in der Rosolsäure selbst.

68) Graebe/Liebermann (1868d), S. 107.

69) Graebe/Caro (1875c), S. 190.

70) C. Graebe an H. Caro, Königsberg Juni 1875, SSDM 1993, diese Arbeit, Bd. 2, S. 34.

71) Vgl. Graebe/Caro (1875c), S. 190, wo es heißt: "Auffallend bleibt, daß Rosolsäure wie Rosanilin verhältnismäßig leicht vollständig zerfallen und Anilin oder Phenol liefern, und es bisher nicht gelungen ist, den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ zu erhalten. Aus Rosolsäure entsteht er nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub, indem wesentlich nur Benzol auftritt und ebenso wenig ist er aus der Diazoverbindung des Rosanilins durch Alkohol darzustellen."

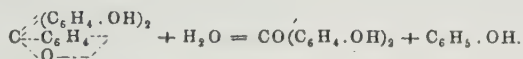
72) E. Fischer an H. Caro, München 3.5.1876, SSDM 1813. Die in diesem Brief angesprochenen Versuchsergebnisse wurden ausführlich dargelegt bei Fischer/Fischer (1876).

73) Vgl. Ber. 9 (1876), S. 441-442.

- 74) Vgl. **Fischer/Fischer (1878b)**.
- 75) E. Fischer an H. Caro, München 15.1.1878, SSDM 1814. Die in diesem Brief angesprochenen Versuchsergebnisse wurden ausführlich dargelegt bei **Fischer/Fischer (1878b)**.
- 76) Vgl. **Caro/Graebe (1878b)**; **Caro/Graebe (1878c)**; **Graebe (1879f)**.
- 77) **Caro/Graebe (1878b)**, S. 1118.
- 78) Caro und Graebe gingen bei ihrer Pararosanilinformel davon aus, daß es - genau wie bei den nach der Peroxid-Schreibweise formulierten Chinonen - auch im Pararosanilin eine Bindung zwischen dem zentralen Methan-C-Atom und dem Stickstoffatom gäbe. Erst Nietzki wies darauf hin, daß es wohl angemessener sei, diese Gruppe analog der Fittigschen Chinonformel zu formulieren: " ... wenn man die heut ziemlich allgemein herrschende Ansicht über die Constitution der Chinone consequent durchführen will ..., so muss auch die Formelschreibweise einer großen Anzahl von Farbstoffen geändert werden.", vgl. **Nietzki (1889)**, S. 6.
- 79) Vgl. aber den Briefwechsel zwischen Caro und Graebe im zweiten Band dieser Arbeit S. 43-67, aus dem ganz deutlich hervorgeht, daß Graebe sich 1878/79 weiterhin sehr intensiv mit den Rosanilinfarbstoffen beschäftigte.

11.2.1.1. Arbeiten über die Diphenylmethanfarbstoffe

- 80) Zur Geschichte dieser Zusammenarbeit zwischen der BASF und Bindschedler & Busch vgl. im einzelnen **Wizinger [o.J.]**, S. 14-30.
- 81) Auramin wird trotz seiner geringen Echtheit auch heute noch verwendet, um Papier hellgelb zu färben.
- 82) Graebe hatte sich 1878 sehr intensiv mit der Zersetzung des Triphenylmethanfarbstoffes Aurin in das Diphenylmethanderivat 4,4'-Dihydroxybenzophenon beschäftigt und diese Reaktion mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben:



Aus: **Caro/Graebe (1878c)**, S. 1349. Vgl. auch Kap. 11.2.1., Anm. 54.

In der gleichen Publikation hatte er auch schon mitteilen können, daß ihm die Rückreaktion, d.h. die Synthese des Aurins, ebenfalls gelungen sei. Als Carbonylkomponente fungierte bei dieser Synthese das 4,4'-Dihydroxybenzophenon, das er mit Phosphortrichlorid so weit polarisierte, daß es mit Phenol in Gegenwart von Schwefelsäure zum Aurin umgesetzt werden konnte. Mit dieser Synthese hatte er schon 1878 das Prinzip vorweggenommen, nach dem man seit 1884 großtechnisch die "Phosgenfarbstoffe" darstellte, jene farbigen Diarylketone wie z.B. das Auramin, die durch Friedel-Crafts-Reaktion zwischen einem Aromaten und Phosgen gewonnen wurden. Vgl. auch **Bernthsen (1912)**, S. 2030ff.

- 83) Vgl. **Graebe (1887e)**, S. 3262 und S. 3267.
- 84) Vgl. **Stock (1893)**, S. 403 und S. 413.
- 85) Vgl. Kap. 16.5.5.
- 86) Vgl. diese Arbeit, Bd. 2, S. 117-128.
- 87) Vgl. C. Glaser an C. Graebe, 12.10. [o.O.; o.J.], SSDM 1976-29v (51), diese Arbeit, Bd. 2, S. 357, wo es heißt: "In der Auraminsache wollen wir Ihnen morgen nochmals schreiben, um Ihnen genauer mitzuteilen, auf was es uns bei Ihrem Gutachten ankommt." Und an anderer Stelle: "Besten Dank für Ihre Prüfung der beiden Gutachten in der Auraminprozeßangelegenheit; wir sind befriedigt uns vollkommen einig mit Ihren Anschauungen zu befinden.", vgl. C. Glaser an C. Graebe, [o.O.] 11.9.1893, SSDM 1976-29v (56), diese Arbeit, Bd. 2, S. 360.
- 88) Am 31.12.1884 war Kern aus der Firma Bindschedler & Busch ausgeschieden und hatte zusammen mit dem Kaufmann Edouard Sandoz (1853-1928) eine eigene Firma aufgemacht, die "Chemische Fabrik Kern & Sandoz". Verbittert mußte er mitansehen, daß seine Erfindungen auf dem Gebiet der Phosgenfarbstoffe Eigentum seines ehemaligen Arbeitgebers blieben und von ihm, dem eigentlichen Erfinder bzw. von seiner neugegründeten Firma, nicht genutzt werden durften: Die Patentlage bei den Phosgenfarbstoffen war derart, daß Kerns Aktivitäten auf diesem Gebiet fürderhin blockiert waren. Da die BASF in Frankreich ein auf den **Stoff Auramin** lautendes Patent besaß, nutzte es Kern auch nichts, als er ein neues Darstellungsverfahren zur Synthese von Auraminfarbstoffen gefunden hatte: der Export von Auramin nach Frankreich war und blieb ihm und seiner neuen Firma verboten. Vgl. **Wizinger [o.J.]**, S. 35.
- 89) Es ist allerdings nachweisbar, daß Graebe sich vor der Abfassung seines Artikels auch an Kern selbst gewandt hatte, um dieser Gelegenheit zu geben, die Sachlage aus seinem Blickwinkel darzustellen. In dem entsprechenden Antwortschreiben Kerns heißt es: "Hochgeehrter Herr Professor Graebe! ... Ich bin Ihnen dankbar dass Sie mir die Gelegenheit geben auf diese Prioritätsfragen zurückzukommen und dass durch Sie schließlich eine kurze Auseinandersetzung derselben in die Literatur übergehen wird, die sich auf die Mitteilungen der beiden Hauptbeteiligten basirt. ... Ich anerkenne durchaus dass Dr. Caro mir volle Gerechtigkeit widerfahren lassen will, & habe ich ebensowenig die Absicht, seinen Verdiensten zu nahe zu treten, wenn ich auch mit seiner Anschauung nicht ganz einig gehe.", vgl. A. Kern an C. Graebe, Basel 13.4.1887, Sandoz-Firmenarchiv, Basel.
- 90) H. Caro an C. Graebe, [o.O.] 28.3.1887, SSDM 8096, diese Arbeit, Bd. 2, S. 122-124.
- 91) Man vergleiche hierzu den Briefwechsel zwischen Caro und Graebe (siehe oben, Anm. 86) und Graebes im Jahre 1887 publizierte Artikel über das Auramin, z.B. **Graebe (1887e)**; **Graebe (1887k)**. Weiterhin sind zum gleichen Themenkomplex die folgenden Arbeiten Graebes erwähnenswert: **Graebe (1899a)**; **Graebe (1902c)**.

11.2.2. Graebes Arbeiten Über die Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers

- 92) Vgl. hierzu Kap. 6.1.
- 93) Vgl. hierzu **Ullmann (1915)**, Bd. 1, S. 467.
- 94) Zur Gewinnung und Reinigung des Anthracens vgl. **Houben (1929)**, S. 39f. Welche Reinigungsverfahren bei der BASF im Laufe der Zeit ausprobiert worden waren und welche Erfahrungen man dabei machte, geht sehr schön aus dem im zweiten Band dieser Arbeit abgedruckten Briefwechsel zwischen Caro und Perkin hervor, vgl. diese Arbeit, Bd. 2, S. 629-665. Erst allmählich gab man die Methoden, die man in den Teerfabriken erarbeitet hatte, auch den Teerdestillateuren bekannt und bat diese, gleich ein angereichertes Anthracen zu liefern. Zum Problem der Geheimhaltung bereits erarbeiteter Reinigungsmethoden vgl. C. Graebe an H. Caro, Leipzig 1.2.1870, SSDM 1974, diese Arbeit, Bd. 2, S. 14.
- 95) C. Graebe an C. Glaser, Frankfurt 17.4.1871, SSDM 1976-29v (5), diese Arbeit, Bd. 2, S. 317.

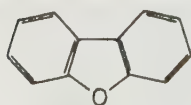
11.2.2.1. Das Carbazol

- 96) Vgl. W.H. Perkin an H. Caro, Sudbury 31.3.1870, SSDM 2173, diese Arbeit, Bd. 2, S. 647. Vgl. auch **Perkin (1879a)**, S. 599; **Graebe (1880g)**, S. 21. Heute wird das Carbazol dagegen aufgrund seines höheren Siedepunktes bzw. seiner Löslichkeitseigenschaften vom Anthracen abgetrennt.
- 97) C. Graebe an C. Glaser, Königsberg 18.5.1871, SSDM 1976-29v (6), diese Arbeit, Bd. 2, S. 317.
- 98) Zu Graebes Rolle bei der Systematisierung der organisch-chemischen Nomenklatur vgl. auch Kap. 16.5.1.
- 99) Vgl. C. Graebe an C. Glaser, Königsberg 18.5.1871, SSDM 1976-29v (6), diese Arbeit, Bd. 2, S. 317.
- 100) Vgl. C. Graebe an C. Glaser, Königsberg 18.5.1871, SSDM 1976-29v (6), diese Arbeit, Bd. 2, S. 317. Vgl. auch **Graebe/Glaser (1872a)**.
- 101) C. Graebe an C. Liebermann, Königsberg 19.12.1871, SSDM 1933-81/3 (2), diese Arbeit, Bd. 2, S. 202.
- 102) C. Graebe an C. Liebermann, Königsberg 19.12.1871, SSDM 1933-81/3 (2), diese Arbeit, Bd. 2, S. 202; ferner: C. Graebe an C. Glaser, Königsberg 1.12.1871, SSDM 1976-29v (8), diese Arbeit, Bd. 2, S. 318-319.
- 103) C. Graebe an C. Liebermann, Königsberg 18.6.1871, SSDM 1933-81/3 (1), diese Arbeit, Bd. 2, S. 200-201.
- 104) **Graebe/Glaser (1872a)**, S. 12.
- 105) **Graebe/Glaser (1872g)**, S. 344.

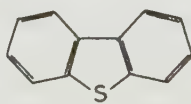
- 106) Vgl. C. Graebe an C. Glaser, Königsberg 7.4.1871, SSDM 1976-29v (4), diese Arbeit, Bd. 2, S. 315.
- 107) Graebe (1880g), S. 19-20.
- 108) Graebe (1880g), S. 20-21.
- 109) Vgl. Kap. 9.8.2.3.a
- 110) Vgl. z.B. Beyer (1976), S. 644. Zur Originalabhandlung vgl. Graebe/Ullmann (18961).
- 111) Vgl. Graebe/Glaser (1872a), S. 13; Graebe/Glaser (1872g), S. 348.
- 112) Vgl. Graebe (1872c); Graebe (1873c).
- 113) Graebe benutzte hierbei eine Synthesemethode, die sich damals außerordentlicher Beliebtheit erfreute: 1866 war dem französischen Chemiker Marcelin Berthelot (1827-1907) nämlich die cyclisierende Polymerisation des Acetylens zu Benzol geglückt,



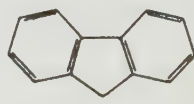
und dieser Reaktionstyp, von Graebe und seinen Zeitgenossen "pyrogene Synthese" genannt, wurde besonders in den siebziger Jahren allgemein viel studiert, vgl. Graebe (1920), S. 340-350. Graebe selbst beschäftigte sich vor allem mit der thermischen Cyclisierung bestimmter Diphenylderivate, und stellte dabei Verbindungen wie das Diphenylenoxid, Diphenylensulfid und das Fluoren dar:



Diphenylenoxid



Diphenylensulfid



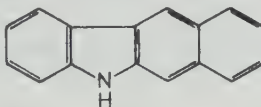
Fluoren

Vgl. hierzu:

- 114) Vgl. Cohn (1919), S. 8ff.
- 115) C. Graebe an C. Glaser, Königsberg 28.4.1872, SSDM 1976-29v (11), diese Arbeit, Bd. 2, S. 321.
- 116) Natürlich war der Versuch, das Carbazol vom Benzidin ausgehend zu synthetisieren, zum Scheitern verurteilt. Allerdings hatte dieser Mißerfolg Graebes Interesse an der Konstitutionsaufklärung des Benzidins geweckt, eine Problemstellung, die er allerdings nicht selbst eruierte, sondern als Dissertationsthema vergab. Bearbeiter dieses Themas war der nachmals wohl berühmteste Graebe-Schüler aus der Königsberger Zeit: der Farbstoffchemiker Gustav Schultz (1851-1928), der 1874 bei Graebe mit einer Arbeit "Ueber Diphenyl" promovierte. Im Verlaufe dieser Dissertation, die Schultz den Spitznamen "Diphenyl-Schultz" eintrug, wurde auch die Struk-

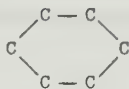
tur des Benzidins aufgeklärt. Vgl. **Schultz (1874)**; **Anschütz (1929)**, Bd. 1, S. 470.

- 117) Im Jahre 1879 beschäftigte sich Graebe nochmals sehr intensiv mit einem im Steinkohlenteer vorkommenden Carbazol-Derivat, dem von Heinrich Brunn entdeckten "Phenyl-naphthylcarbazol" (2,3-Benzocarbazol):



Vgl. **Graebe (1879a)**; **Graebe (1879g)**.

- 118) **Baeyer/Emmerling (1870)**, S. 516.
- 119) Zur Geschichte und Synthese der Hydronfarbstoffe vgl. **Ullmann (1915)**, Bd. 6, S. 474.
- 120) Vgl. **Graebe/Knecht (1880f)**, S. 19.
- 121) Vgl. **Meyer (1888)**, S. 276f. Dort schreibt Victor Meyer: "Wer sich an die zur Zeit übliche Definition der "aromatischen Verbindungen" hält, muss die Zugehörigkeit des Thiophens zu ihnen von vornherein verneinen. ... Wir nennen heute "aromatisch" diejenigen Körper, in welchen ein geschlossener Ring



angenommen wird. ... Richtiger ist es, dieselbe auf das chemische Verhalten zu gründen. ... Sprechen wir also von der Benzolgruppe nicht mehr von "der" aromatischen. - Wie sie, so ist auch diejenige des Thiophens "eine" aromatische Gruppe, und es unterliegt keinem Zweifel, dass es solcher noch mehrere giebt."

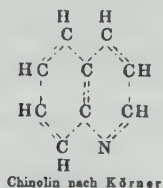
11.2.2.2. Das Acridin

- 122) **Graebe/Caro (1870a)**, S. 746.
- 123) Vgl. C. Graebe an H. Caro, Königsberg 4.5.1870, SSDM 1975, diese Arbeit, Bd. 2, S. 15.
- 124) Vgl. C. Graebe an H. Caro, Königsberg 20.6.1870, SSDM 1977, diese Arbeit, Bd. 2, S. 17.
- 125) **Graebe/Caro (1870a)**, S. 746.
- 126) Vgl. **Graebe/Caro (1870a)**; **Graebe/Caro (1871c)**, S. 268.
- 127) **Albert (1951)**, S. 110.
- 128) Auf die Dimerisierungstendenz bestimmter Acridin-Derivate spielt die folgende Passage in Graebes Briefen an: "Für die freie Base habe ich aus den Analysen die Formel $C_{12}H_9N$ herleiten können. Die Analyse des salzsauren

Salzes deutet aber auf eine Verdoppelung derselben hin & scheinen die Verbindungen $C_{24}H_{18}N_2$, HCl & $C_{24}H_{18}N_2$, 2 HCl nebeneinander zu entstehen.", vgl. C. Graebe an H. Caro, Königsberg 4.6.1870, SSDM 1976, diese Arbeit, Bd. 2, S. 16. Vgl. auch Graebe (1872b), S. 17, wo es heißt: "Die Formel $C_{24}H_{18}N_2$ erschien uns wahrscheinlicher als die halb so grosse, da wir aus dem Acridin durch Reduction die Verbindung $C_{24}H_{20}N_2$ erhielten und auch die Analyse des chlorwasserstoffsäuren Salzes auf ein complicirteres Molekül hinwies."

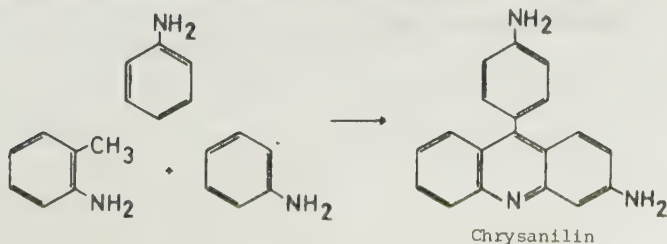
- 129) C. Graebe an H. Caro, Königsberg 19.12.1871, SSDM 1981, diese Arbeit, Bd. 2, S. 20.
- 130) Riedel (1883), S. 1611.
- 131) Wie ein Brief Graebes an Caro aus dem Jahre 1875 zeigt, gab man die Acridin-Untersuchungen in der Zeit zwischen 1871 und 1878 aber niemals ganz auf: "Ihre Mittheilung in Betreff der Synthese von Acridin oder ähnlichen Körpern interessirt mich sehr & würde es mich freuen, bald etwas darüber zu hören. Es wäre sehr schön, wenn es gelänge die Constitution jener wunderbaren Base aufzuklären.", vgl. C. Graebe an H. Caro, o.O. 16.4.1875, SSDM 1991, diese Arbeit, Bd. 2, S. 31-32.
- 132) Graebe/Caro (1871c), S. 280.
- 133) C. Graebe an H. Caro, Königsberg 20.6.1870, SSDM 1977, diese Arbeit, Bd. 2, S. 17.
- 134) Vgl. Baeyer (1870a), S. 282; Dewar (1871), S. 117.
- 135) Vgl. Kap. 15.1.
- 136) Graebe (1878a), S. 1648.
- 137) Vgl. Graebe/Caro (1880a).
- 138) Vgl. Graebe/Caro (1880a).
- 139) Baeyer (1879b); Koenigs (1879).
- 140) C. Graebe an H. Caro, Genf 30.10.1879, SSDM 2020, diese Arbeit, Bd. 2, S. 74.
- 141) H. Caro an C. Graebe, Mannheim 24.11.1879, SSDM 1976-29c/5, diese Arbeit, Bd. 2, S. 75-77.
- 142) H. Caro an C. Graebe, Mannheim 24.11.1879, SSDM 1976-29c/5, diese Arbeit, Bd. 2, S. 77.

- 143) **Baeyer (1879a)** hatte in seinem Artikel eine Chinolin-Formel veröffentlicht, die ihm wahrscheinlich privat von Wilhelm Körner mitgeteilt worden war:



Aus: **Baeyer (1879a)**, S. 460.

- 144) A. Baeyer an H. Caro, München 28.12.1879, SSDM 1678. Dieser Brief wurde von **Wiedenmann (1978)**, Bd. 2, S. 139-144 transkribiert.
- 145) Vgl. A. Baeyer an H. Caro, München 28.12.1879, SSDM 1678.
- 146) **Graebe/Caro (1880a)**, S. 102.
- 147) Vgl. **Riedel (1883)**.
- 148) **Riedel (1883)**, S. 1611.
- 149) 1925 wurde mit spektroskopischen Hilfsmitteln bewiesen, daß im Acridin ebensowenig eine Para-Bindung vorhanden ist wie im Anthracen, vgl. **Auwers/Kraul (1925)**.
- 150) **Bernthsen/Bender (1883)**.
- 151) **Fischer (1883)**.
- 152) **Graebe (1884f)**.
- 153) **Graebe/Caro (1880a)**, S. 101.
- 154) H. Caro an C. Graebe, Mannheim 9.2.1880, SSDM 1976-29c/7, diese Arbeit, Bd. 2, S. 88.
- 155) H. Caro an C. Graebe, Mannheim 29.7.1883, SSDM 1976-29c/8, diese Arbeit, Bd. 2, S. 109.
- 156) Vgl. **Ullmann (1915)**, Bd. 1, S. 158-161. Für die theoretische Chemie interessant war in diesem Zusammenhang die Erkenntnis, daß sich vom 9-Phenyl-acridin auch das Chrysanilin ableitete, d.h. ein Farbstoff, der regelmäßig als Nebenprodukt bei der Fuchsinherstellung anfiel:



Mit dem Chrysanilin war gewissermaßen ein Verbindungsglied zwischen der Gruppe der Di- bzw. Triarylmethanfarbstoffe auf der einen und der der Acridinfarbstoffe auf der anderen Seite gefunden.

157) Gerhardt (1842).

158) C. Graebe an H. Caro, Genf 10.2.1880, SSDM 2026, diese Arbeit, Bd. 2, S. 89.

159) Vgl. Ehrhardt/Ruschig (1972), Bd. 5, S. 71f., S. 125f., S. 182ff., S. 207. Die antibakteriellen Eigenschaften der bis zum heutigen Tage pharmazeutisch genutzten Akridin-Derivate wurden seinerzeit allerdings durch einen Zufall entdeckt: Im Rahmen einer Untersuchung über die therapeutische Wirksamkeit von Triphenylmethan-Farbstoffen hatten Paul Ehrlich und seine Mitarbeiter Rosanilin-Farbstoffe gefunden, die sich in vitro und in vivo vor allem gegenüber Trypanosomen als sehr wirksam erwiesen. Dabei war ihnen aufgefallen, daß die getesteten Triphenylmethan-Derivate um so wirkungsvoller waren, je weniger Methylgruppen sie enthielten. Der therapeutische Wert konnte sogar noch gesteigert werden, indem in das methylnfreie Pararosanilin Chlor eingeführt wurde. Folglich war es das erklärte Ziel, von dem hochwirksamen chlorierten Pararosanilin größere Mengen in reiner Form zu gewinnen. Erstaunlicherweise zeigten aber die besonders schönen und reinen, eigens nach einer neu entwickelten Methode gewonnenen Substanzen bei weitem nicht die gleiche Wirksamkeit wie die ursprüngliche, durch Arsensäureschmelze dargestellte Substanz. Eine nähere Untersuchung dieses merkwürdigen Befundes ergab nun, daß das zuerst untersuchte, hochwirksame Präparat eine durch eine Nebenreaktion entstandene Verunreinigung enthielt, und daß eben diese Verunreinigung, die sich als ein bis dahin unbekanntes Acridin-Derivat entpuppte (vgl. oben, Anm. 154), für die besonders gute Wirkung verantwortlich zu machen war. Natürlich wurden daraufhin alle damals bekannten Acridinderivate, wie z.B. Acridingelb, Acridinorange, sämtliche Amino-Acridine usw. auf ihre antibakteriellen und antiseptischen Eigenschaften untersucht. Vgl. auch Walden (1941), S. 888ff.

11.2.2.3. Arbeiten über kondensierte aromatische Ringsysteme: Die Strukturaufklärung der isomeren Kohlenwasser- stoffe Anthracen und Phenanthren

160) Vgl. Kap. 9.7., Anm. 154; Hjelt (1916), S. 321ff.

161) Vgl. Hjelt (1916), S. 362ff.

162) Vgl. Kap. 17.1., Punkt 2.

163) Graebe (1908), S. 4839.

164) Graebe/Liebermann (1868b), S. 50.

165) Vgl. Graebe/Liebermann (1870g), S. 316.

166) Vgl. Van Dorp (1872).

- 167) Der von Fittig gewählte Name "Phenanthren" sollte einerseits an die Beziehungen zum "Diphenyl" und andererseits an die Isomerie mit "Anthracen" erinnern, vgl. dazu: C. Graebe an C. Glaser, Königsberg 28.11.1872, SSDM 1976-29v (20), diese Arbeit, Bd. 2, S. 329.
- 168) Graebe (1873a), S. 64.
- 169) Vgl. Graebe (1873b); Graebe (1873d). Vgl. auch Graebe (1904a).
- 170) Vgl. Ostermayer/Fittig (1872).
- 171) C. Graebe an C. Glaser, Königsberg 18.10.1872, SSDM 1976-29v (18), diese Arbeit, Bd. 2, S. 327.

12. Graebes literarische Interessen

- 1) Der siebzugjährige Adolf Baeyer bekannte in seinen "Erinnerungen", daß er sich aus Literatur schon als Kind nicht viel gemacht habe und sich nur für Naturwissenschaften interessierte, und das, obwohl er aus einem Elternhause stammte, in dem Dichter wie Emanuel Geibel, Paul Heyse und Theodor Fontane verkehrten, vgl. Baeyer (1905), Bd. 1, S. VII.
- 2) In einigen Briefzitatzen sind Werke - vermutlich weniger bedeutender Modautoren - genannt, die keinem Schriftsteller eindeutig zugeschrieben werden konnten. In einem solchen Falle wurde das betreffende Werk in der Tabelle nicht berücksichtigt.
- 3) Äußerungen über literarische und musische Interessen Graebes finden sich im wesentlichen nur in den Jugendbriefen der Jahre 1858-1870, so daß die zeitliche Dimension fehlt, die es gestatten würde, eine Entwicklung seines Geschmackes, seiner Gedanken und Meinungen über Jahre hinweg nachzuzeichnen. Nach dem Tod der Mutter wurden Berichte über kulturelle Interessen äußerst rar, was daran liegen mag, daß keiner der übrigen Briefpartner mehr an derartigen Themen interessiert war. Vielleicht ließen die Anforderungen des Berufes ihm - wie aus mehreren seiner Briefe herauszuhören ist - in späteren Jahren aber auch nur zu wenig Zeit zum Lesen. Vgl. hierzu: C. Graebe an die Eltern, Berlin 26.1.1867, SSDM 1933-78/12; C. Graebe an die Eltern, Berlin 14.4.1869, SSDM 1933-78/14.
- 4) Graebe-Feier (1903), S. 73.
- 5) Vergleicht man Graebes literarische Interessen beispielsweise mit dem Bild, das die im gleichen Zeitraum verfaßten Jugendbriefe des Biologen Ernst Haeckel (1834-1919) in dieser Hinsicht liefern, so fällt bei Graebe die starke Betonung geisteswissenschaftlicher Lektüre auf. Haeckel erwähnt in seinen Briefen auffallend mehr naturwissenschaftliche Lektüre sowie Reisebeschreibungen. Die von ihm genannten Autoren sind: Berghaus, Corda, Darwin, Feuchtersleben, Froriep, Goethe, Hiecke, van der Hoeven, Hofmeister, Homer, Humboldt, Immermann, Kittlitz, Lessing, Martius, Pöppig, Rauch, Schacht, Schaubach, Schleiden, Schubert, Swinden, Tschudi, Viehoff, Vogt. Vgl. hierzu Haeckel (1921).
- 6) C. Graebe an die Eltern, Berlin 12.1.1868, SSDM 1933-78/13.

- 7) Auch die bildende Kunst, die Architektur und das Kunstgewerbe des späten 19. Jahrhunderts waren vom Historismus geprägt: Man denke nur an die monumentalen Historiengemälde, die damals geschaffen wurden. Wie sehr die Großmeister der Historienmalerei das zeitgenössische Publikum beeindruckten, spiegelt sich auch in Graebes Briefen wider, in denen er sich mehrfach sehr angetan über die Gemälde von Cornelius, Piloty, Rethel, Feuerbach, Kaulbach oder Menzel äußerte.
- 8) Vgl. Kap. 3, Anm. 22. Häusser war zugleich ein namhafter liberaler Politiker, der sich sehr für Deutschlands Einigung einsetzte. Sein Hauptwerk, die "Deutsche Geschichte vom Tode Friedrichs des Großen bis zur Gründung des Deutschen Bundes" (4 Bände, 1854-1857) war zugleich eines der Hauptwerke der kleindeutschen Geschichtsschreibung.
- 9) Vgl. Kap. 10, Anm. 31.
- 10) Vgl. Kap. 17.1.
- 11) C. Graebe an die Eltern, Berlin 6.2.1869, SSDM 1933-78/14. William Edward Hartpole Lecky (1838-1903) war ein englischer Historiker, der sich vor allem durch seine "History of the rise and influence of the spirit of rationalism in Europe", d.h. also durch jenes Werk, das Graebe in deutscher Übersetzung las, einen Namen gemacht hatte.
- 12) Auch Graebe war zumindest in seiner Studenten- und Assistentenzeit Benutzer von Leihbibliotheken, vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 1.11.1858, SSDM 1933-78/7; Berlin 1.11.1868, SSDM 1933-78/13; Leipzig 26.11.1869, SSDM 1933-78/14. Das ist nichts Ungewöhnliches, denn im 19. Jahrhundert bezogen fast 90% des literarischen Publikums dort über Jahrzehnte hinweg ihren Lesestoff und am Bestand dieser Institute läßt sich der Geschmack der lesenden Öffentlichkeit getreu ablesen. Den unteren Schichten verwehrten Leihgebühren meist den Zutritt, während diese Gebühren den Etat des Mittelstandes nicht spürbar belasteten. Vergleicht man ungefähre Verdienstangaben mit zeitgenössischen Bücherpreisen, so wird das Monopol der Leihbibliotheken verständlich: die üblichen Bücherpreise schöner Literatur waren für den größten Teil der Bevölkerung einfach unerschwinglich.
- 13) C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 27.11.1858, SSDM 1933-78/7.
- 14) Dieser Roman - er erzählt von sündiger Neigung und Versuchung des St. Gallener Mönches Ekkehard und der Liebe der Herzogin von Schwaben zu ihrem jugendlichen Lehrer - war seinerzeit ein großer Erfolg und Scheffel konnte bis zu seinem Tode 90 Auflagen seines Werkes erleben.
- 15) Die 48er Revolution erscheint in dem Roman bezeichnenderweise als Agentenspek.
- 16) C. Graebe an die Eltern, Berlin 1.11.1868, SSDM 1933-78/13.
- 17) C. Graebe an die Eltern, Berlin Dez. 1865, SSDM 1933-78/10.
- 18) Ein Teil dieser "Klassiker" wurde Graebe in der Vorlesung über Literaturgeschichte vorgestellt, die er während seiner Karlsruher Studienzeit besuchte, vgl. Kap. 2, Anm. 16.; einen anderen Teil wiederum lernte Graebe durch seine häufigen Theaterbesuche kennen, wo damals z.B. Shakespeare auffallend häufig gegeben wurde.

- 19) C. Graebe an die Eltern, Berlin 14.3.1866, SSDM 1933-78/11. Sein Interesse galt also nicht der eigentlichen Thematik dieses unterhaltenden Zeitromans, in dem es um die Darstellung des Kampfes um politische Freiheit in der Zeit des Vormärz geht, ein Sujet, das zu jener Zeit allgemein sehr beliebt war.
- 20) C. Graebe an die Eltern, Berlin 12.1.1868, SSDM 1933-78/13.
- 21) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 19.4.1863, SSDM 1933-78/19. Vgl. auch oben, Anm. 19.
- 22) C. Graebe an die Eltern, Berlin 17.2.1869, SSDM 1976-29s.
- 23) C. Graebe an die Eltern, Berlin 19.10.1866, SSDM 1933-78/11.
- 24) Das große Aufblühen der Oper im 19. Jahrhundert spiegelt sich in Graebes Briefen ganz deutlich wider, wobei er sich mit seiner Vorliebe für prunkvolle Bühnenbilder, dramatische Szenen und wirkungsvolle Musik ganz als Kind seiner Zeit zeigte und es in seinen Briefen auch selten unterließ, die Darbietungen der Sängerinnen ausführlich zu kommentieren. Verhältnismäßig selten berichtete Graebe dagegen von Konzertbesuchen.
- 25) H. Caro an F. Ullmann, Mannheim 13.7.1903, SSDM 1976-29l.

13. Graebes politischer Standpunkt

- 1) Die Bemerkungen über die politische Geschichte in der Zeit zwischen 1864 und 1871, die in diesem Kapitel enthalten sind, stützen sich im wesentlichen auf die folgenden Werke, denen im Bedarfsfalle auch ausführlichere Informationen zu entnehmen sind: **Palmade (1974)**; **Holborn (1981)**; **Schieder (1982)**.
- 2) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 8.7.1866, SSDM 1933-78/11.
- 3) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 8.7.1866, SSDM 1933-78/11.
- 4) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Marburg 20.5.1862, SSDM 1933-78/17, und Berlin 23.6.1866, SSDM 1933-78/11.
- 5) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 23.6.1866, SSDM 1933-78/11.
- 6) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin 6.12.1867, SSDM 1933-78/12, und Berlin 27.6.1868, SSDM 1933-78/13.
- 7) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Karlsruhe 23.2.1859, SSDM 1933-78/8. Weiterhin werden in Graebes Briefen noch genannt die beliebte Familienzeitschrift "Die Gartenlaube" (vgl. C. Graebe an die Eltern, Marburg 20.5.1862, SSDM 1933-78/17), eine Zeitung namens "Die Zeit" (vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 16.6.1861 und Heidelberg 24.11.1861, beide SSDM 1933-78/16), und schließlich die nationalliberale "Kölnische Zeitung" (vgl. C. Graebe an die Eltern, Mannheim 30.7.1869, SSDM 1933-78/14). Über den politischen Standpunkt der "Zeit" konnte leider keine Information beigebracht werden.

- 8) C. Graebe an die Eltern, Berlin 12.2.1867, SSDM 1933-78/12.
- 9) Zur Geschichte und Politik der Deutschen Fortschrittspartei vgl. **Winkler (1964)**, S. 1ff.; **Eisfeld (1969)**, S. 59ff.
- 10) C. Graebe an die Eltern, Berlin 14.3.1866, SSDM 1933-78/11.
- 11) C. Graebe an die Eltern, Berlin 23.6.1866, SSDM 1933-78/11.
- 12) C. Graebe an die Eltern, Berlin 11.10.1866, SSDM 1933-78/11.
- 13) C. Graebe an die Eltern, Berlin Dezember 1867, SSDM 1933-78/12.
- 14) C. Graebe an die Eltern, Berlin 23.6.1866, SSDM 1933-78/11.
- 15) C. Graebe an die Eltern, Berlin 15.7.1866, SSDM 1933-78/11.
- 16) C. Graebe an die Eltern, Berlin 23.6.1866, SSDM 1933-78/11.
- 17) C. Graebe an die Eltern, Berlin 19.10.1866, SSDM 1933-78/11.
- 18) C. Graebe an die Eltern, Berlin 8.7.1866, SSDM 1933-78/11.
- 19) C. Graebe an die Eltern, Berlin 24.2.1867, SSDM 1933-78/12.
- 20) C. Graebe an die Eltern, Berlin Dezember 1867, SSDM 1933-78/12.
- 21) So berichtete Graebe in einem Brief: "Gestern verbrachte ich den Abend bei Zieglers Tante in einer recht interessanten Gesellschaft, indem einige der Hauptpersönlichkeiten der Nationalliberalen anwesend waren. Braun Lasker [u] Michaelis [u] Prince-Smith lernte ich kennen. Der Erste ist ein sehr angenehmer Gesellschaft[er], der auch im Privatgespräch wie in der Kammer seine Belesenheit durch Reichthum von Citaten bekundet.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Berlin Sonntag 1868, SSDM 1933-78/13.
- 22) C. Graebe an die Eltern, Berlin 24.2.1867, SSDM 1933-78/12.
- 23) C. Graebe an die Eltern, Berlin 21.5.1867, SSDM 1933-78/12.
- 24) Man wird Graebe nicht als einen glühenden Franzosen-Mannern bezeichnen können, aber daß er den Franzosen, wie das zu seiner Zeit allgemein Üblich war, keine großen Sympathien entgegenbrachte, geht aus vielen seiner Briefe hervor. So berichtete er den Eltern als Heidelberger Student einmal von der Feier eines 50-jährigen Doktorjubiläums, an der er teilgenommen hatte und ließ dabei die folgende, sehr bezeichnende Bemerkung fallen: "Was mich angenehm berührte war, daß fast durchweg deutscher Champagner getrunken wurde ...", vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 9.2.1862, SSDM 1933-78/17.
- 25) C. Graebe an den Vater, Königsberg 16.7.1870, SSDM 1933-79/2.
- 26) C. Graebe an den Vater, Königsberg 27.7.1870, SSDM 1933-79/2.
- 27) C. Graebe an H. Caro, Genf 3.1.1882, SSDM 2041, diese Arbeit, Bd. 2, S. 102.

28) C. Graebe an den Vater, Königsberg 21.12.1870, SSDM 1933-79/2.

29) C. Graebe an den Vater, Königsberg 9.12.1870, SSDM 1933-79/2.

14. Graebes Verhältnis zu Kirche, Religion und Philosophie

- 1) Man erinnere sich in diesem Zusammenhang an die von Emmeline Graebe ins Leben gerufene Waisenstiftung, vgl. Kap. 1, Anm. 8.
- 2) C. Graebe an die Eltern, Berlin 12.1.1868, SSDM 1933-78/13. Bei den im Zitat erwähnten Kunheims handelt es sich um die Familie des Industriellen Louis Kunheim (1808-1878), der in Berlin eine berühmte chemische Produktionsfabrik besaß. Das Kunheimsche Unternehmen stellte vor allem Soda, Kali, Ammoniumchlorid, Bleiweiß und Bleizucker für die Berliner Stoffdruckereien und -färbereien her.
- 3) C. Graebe an die Eltern, Dresden 13.9.1862, SSDM 1933-78/17. Vgl. dagegen aber Kap. 17, Anm. 11.
- 4) C. Graebe an die Mutter, Berlin 30.3.1867, SSDM 1933-78/12. Graebes aus Elberfeld stammender Studienkamerad und späterer Kollege Hermann Wichelhaus (vgl. Kap. 5, Anm. 3) scheint ebenfalls ein Sproß pietistischer Eltern gewesen zu sein, was in der Gegend um Wuppertal, Barmen und Elberfeld nichts Ungewöhnliches war. Zumindest legt der folgende Brief Graebes die Vermutung nahe, daß Wichelhaus sich in Elberfeld unter den Augen der sittenstrengen Pietisten aller Sinnesfreuden enthielt, doch nur um sich im Kreise der Heidelberger Kommilitonen wie verwandelt zu zeigen. So berichtete Graebe von einem Faschingsfest: "An comischen Masken fehlte es sehr, dagegen war ein einige Domino im intriguieren sehr geschäftig, auch wurden allerlei Briefe ausgetheilt. Vielleicht interessirt Euch die Beschreibung eines derartigen Schriftstückes, welches Wichelhaus erhielt. Es war dies eine recht gute Zeichnung nach der einen Illustration von Kaulbach, in welcher Reinecke Fuchs Absolution von seinen Sünden erhält. Oben darüber stand: "Herr Wichelhaus in Elberfeld" und darunter: "Gott vergib mir meine heidelberger Sünden". Die Anspielung darauf, daß er in Elberfeld Bälle & Theater nicht besucht, was er doch hier reichlich mitmacht, ist ausgezeichnet.", vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 22.2.1863, SSDM 1933-78/19.
- 5) Vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 7.5.1861, SSDM 1933-78/16, und einen nicht datierten Brief an die Eltern, SSDM 1933-78/17.
- 6) So erwähnt Graebe einmal, daß er mit großem Interesse eine Rede des Gothaer Hofpredigers Karl Schwarz (1812-1885), eines Mitbegründers des Deutschen Protestantenvereins, gelesen habe, vgl. C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 16.6.1861, SSDM 1933-78/16.
- 7) Decker (1928), S. 41.
- 8) C. Graebe an die Eltern, Berlin 4.2.1866, SSDM 1933-78/11.
- 9) Vgl. dazu z.B. Kap. 13, Anm. 13.

- 10) C. Graebe an die Eltern, Berlin 27.6.1868, SSDM 1933-78/13. Zum Beleg dafür, daß Graebes Antipathie gegen den orthodoxen Katholizismus immer dann neue Nahrung erhielt, wenn irgendwelche Skandalgeschichten, die sich in Klöstern ereignet haben sollten, ans Licht der Öffentlichkeit kamen, vgl. auch C. Graebe an die Eltern, Mannheim 30.7.1869, SSDM 1933-78/14.
- 11) So mockierte sich Kolbe z.B. immer wieder über die Tatsache, daß in der Deutschen Chemischen Gesellschaft so viele Juden Mitglied seien und apostrophierte die Gesellschaft deshalb verächtlich als "Berliner Judenban-de", vgl. z.B. H. Kolbe an J. Volhard, Leipzig 26.6.1871, SSDM 3656; H. Kolbe an J. Volhard, Leipzig 19.6.1873, SSDM 3659, wo man so bezeichnende Sätze findet wie: "Jener ganze Vorgang ist für das Treiben und die Tendenzen der Berliner chemischen Judengesellschaft sehr charakteristisch." Oder: "Ich bin neugierig, was nach den letzten Vorkommnissen aus der internationalen chemischen Gesellschaft in Berlin wird. Am Ende geht sie noch ganz in die Brüche. Ich wäre nicht böse darüber. Mich ekelt das unwürdige Treiben der Berliner Judenjungen, welche über Hofmann zu disponieren scheinen, an.", vgl. H. Kolbe an J. Volhard, Leipzig 8.1.1874, SSDM 3667.
- 12) Vgl. z.B. O.N. Witt an C. Graebe, Berlin 13.7.1904, SSDM 1976-29 O, diese Arbeit, Bd. 2, S. 527, wo es heißt: "Endlich möchte ich mir noch die ganz vertrauliche Anfrage erlauben, ob Herr Dr. Ullmann Jude ist. Der Name läßt dies nicht vermuten, aber seinem Aeusseren nach wäre dies denkbar. Ich bin nun zwar keineswegs ein Antisemit, habe mich aber bisher stets davor gehütet, jüdische Assistenten anzustellen. ...".
- 13) C. Graebe an die Eltern, Berlin Dez. 1865, SSDM 1933-78/10.
- 14) C. Graebe an die Eltern, Berlin 22.12.1866, SSDM 1933-78/11.
- 15) C. Graebe an C. Glaser, Frankfurt 31.7.1913, SSDM 1976-29v (76), diese Arbeit, Bd. 2, S. 378. Dieser Brief Graebes ist eine direkte Antwort auf ein Schreiben Glasers vom 12.6.1913, SSDM 1976-29 J/4, diese Arbeit, Bd. 2, S. 376, in dem es heißt: "Wegen der Übermäßig vielen Juden habe ich dieses Jahr im Hotel Edelweiß gemietet ...".
- 16) C. Graebe an die Eltern, Berlin 2.5.1869, SSDM 1933-78/14.
- 17) Vgl. **Zevenhuisen (1937)**, S. 26ff. und S. 42ff.
- 18) C. Graebe an die Eltern, Heidelberg 15.12.1862, SSDM 1933-78/17. Inhaltlich vergleichbar ist auch ein Brief Graebes an die Eltern, Heidelberg 6.11.1861, SSDM 1933-78/16, in dem es heißt: "Im Museum liegt ein Buch auf, Natur und Gott von Allrici, in welchem der Verfasser das Dasein Gottes wissenschaftlich, auf den gegenwärtigen Stand der Naturwissenschaften gestützt, zu beweisen sucht. Das Buch interessiert mich sehr ...".
- 19) C. Graebe an die Eltern, Berlin 26.1.1867, SSDM 1933-78/12.
- 20) C. Graebe: Citate und Gedankenspäne, SSDM 1976-29n, 1.
- 21) C. Graebe: Notizbuch, SSDM 8707.

22) Vgl. Graebe (1920) und Kap. 17.1.1.

23) Graebe (1920), S. III.

15. Rekonvaleszenzzeit in Zürich (Januar 1877 – Oktober 1878)

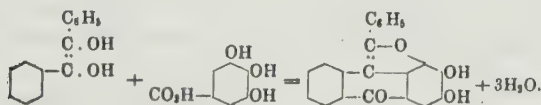
- 1) Vgl. den Brief, den Graebes Arzt an den Kurator der Universität Königsberg schrieb. Dort hieß es: "Eur. Excellenz beehre ich mich, auf Ihre geehrte mir erst vor wenigen Tagen zugegangene Zuschrift ganz ergebenst zu benachrichtigen, daß der Professor der Chemie Herr Dr. C. Graebe sich gegenwärtig noch in der hiesigen Kuranstalt für Nervenkrankte aufhält. Der Herr Patient hat sich während der längeren Zeit seines hiesigen Aufenthaltes in sehr erfreulicher Weise erholt und gekräftigt. Er sieht wieder blühend und wohl aus, die hartnäckige Schlaflosigkeit, an welcher er litt, ist beseitigt. Trotzdem fühlt sich derselbe geistig noch nicht so frisch und leistungsfähig, um es unternehmen zu können, seine Vorlesungen an der dortigen Universität wieder aufnehmen zu können. Es ist der Wunsch des Herrn Professors Graebe, den bevorstehenden Winter in einem südlichen Klima zu verleben und Blankenburg in nächster Zeit zu verlassen. Ich selbst habe seinen Plan, daß dann ein gesicherter und dauernder Erfolg für seine Gesundheit erreicht werden werde, nur billigen können, da sich doch vielleicht befürchten ließ, es möge bei vorzeitiger Rückkehr an die Berufsarbeit die geistige Kraft nicht ausreichen und ihm die Enttäuschung nicht erspart bleiben, die kaum wieder gewonnene Gesundheit in Frage gestellt zu sehen. Die Aussichten für die völlige Wiederherstellung des Herrn Professors Graebes müssen auf Grund des bisherigen Erfolges als günstige bezeichnet werden.", vgl. Dr.med. O. Müller an den Kurator der Universität Königsberg, Herrn v. Horn, Blankenburg am Harz 16.10.1876, ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Rep. 76 Va Sekt. 11, Tit. IV Nr. 21 Bd. 10, Bl. 202-202v.
- 2) Vgl. das ärztliche Attest, in dem es hieß: "Herr Professor Carl Graebe aus Königsberg, welcher sich einige Monate in der hiesigen Kuranstalt für Nervenkrankte aufhält, hat sich noch nicht soweit gekräftigt um im nächsten Winter seine Vorlesungen wieder beginnen zu können. Solches wird demselben auf Verlangen hiermit ärztlich bescheinigt.", vgl. Dr.med. O. Müller an den Kurator der Universität Königsberg, Herrn v. Horn, Blankenburg 16.10.1876, ZStA Merseburg, Bestand Kultusministerium, Rep. 76 Va Sekt. 11, Tit. IV Nr. 21 Bd. 10, Bl. 200.
- 3) Vgl. Meyer (1917), S. 101.
- 4) Es handelte sich um einen in Zürich wirkenden Psychiater namens Hitzig, mit dem Victor Meyer befreundet war. Vgl. hierzu: V. Meyer an C. Liebermann, Zürich 9.6.1876, SSDM 7219.
- 5) Vgl. V. Meyer an C. Liebermann, Zürich 16.1.1877, SSDM 7225.
- 6) V. Meyer an A. Baeyer, Zürich 15.3.1877, SSDM 7096. Die sichtbar zunehmende Körperfülle Graebes wird auch in einem anderen Brief angesprochen, vgl. V. Meyer an C. Liebermann, Zürich 6.4.1877, SSDM 7227, in dem von einem "Wettwiegen" berichtet wird, bei dem Graebe deutlich mehr Pfunde auf die Waage brachte als Victor Meyer.

- 7) Vgl. V. Meyer an C. Liebermann, Zürich 16.1.1877, SSDM 7225.
- 8) Vgl. C. Graebe an C. Liebermann, Zürich 5.4.1877, SSDM 1933-81b (1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 251. Vielleicht regte ihn auch der Umgang mit Wilhelm Weith, dessen Engagement an Politik und sozialen Fragen in seinem von Victor Meyer verfaßten Nachruf ausdrücklich erwähnt wird, zur verstärkten Beschäftigung mit Tagespolitik an.
- 9) V. Meyer an C. Liebermann, Zürich 16.1.1877, SSDM 7225.
- 10) V. Meyer an C. Liebermann, Zürich 25.2.1877, SSDM 7232.
- 11) Vgl. dazu die Briefe, die zwischen Graebe und Liebermann im Jahre 1874 gewechselt wurden, diese Arbeit, Bd. 2, S. 222ff.
- 12) Vgl. **Graebe/Liebermann (1876)**. Wie ein Brief von H. Caro an H. Brunck, Mannheim 27.7.1903, SSDM 1976-291, bestätigt, ist der dritte Band des Hofmannschen Ausstellungs-Berichtes nie erschienen, so daß Graebe und Liebermanns "Alizarinbericht" nur als Sonderdruck existiert.
- 13) Vgl. **Graebe/Liebermann (1879h)**.
- 14) Vgl. V. Meyer an A. Baeyer, Zürich 7.1.1878, SSDM 7101. Über das Thema "Die Lage der Alizarinindustrie" trug Graebe am 21.1.1878 auch vor der Chemischen Gesellschaft in Zürich vor, vgl. Ber. 11 (1878), S. 521. In einem an Glaser gerichteten Brief bat er im Hinblick auf diesen Vortrag eigens um die Zusendung von Illustrationsmaterial, z.B. bestimmte Farbstoff- und Ausfärbungsproben, vgl. C. Graebe an C. Glaser, Zürich 14.1.1878, SSDM 1976-29v (28), diese Arbeit, Bd. 2, S. 336.
- 15) C. Graebe an H. Caro, Zürich 9.12.1877, SSDM 1996, diese Arbeit, Bd. 2, S. 39.
- 16) Vgl. V. Meyer an A. Baeyer, Zürich 1.4.1878, SSDM 7102. Vgl. auch den Brief von C. Graebe an G. Lunge, Genf 21.5.1903, StPK Berlin, Sammlung Darmstaedter G 2 1868 (6), in dem Graebe sich noch einmal für die Unterstützung bedankte, die Lunge ihm während der Züricher Zeit gewährte.

15.1. Graebes Arbeiten in Zürich: Die Strukturaufklärung des Alizarinblaus

- 17) Vgl. Kap. 11.2.1.
- 18) Vgl. Kap. 11.2.2.1.
- 19) Vgl. Kap. 11.2.2.2.
- 20) Zur Geschichte des Alizarinblaus vgl. **Scheurer (1884)**; **Graebe (1920)**, S. 369-371. Vgl. auch das Reaktionsschema, diese Arbeit, S. 235.
- 21) Vgl. hierzu: **Witt (1892a)**; **Witt (1892b)**; **Felsen (1909)**, S. 28-29. Vgl. ferner: H. Caro an A. Rosenstiehl, Mannheim 11.4.1879, SSDM 1977-36/87.

- 22) Vgl. H. Brunck an C. Graebe, Ludwigshafen 8.11.1878, SSDM 1976-29h, 12.
- 23) Vgl. **Graebe (1878a)**. Über seine Alizarinblau-Arbeiten hatte Graebe im kleinen Rahmen schon im Winter 1877/78 vor der Züricher Chemischen Gesellschaft vorgetragen, vgl. Ber. 11 (1878), S. 522-523.
- 24) Vgl. **Graebe (1879e)**, S. 1418.
- 25) Vgl. Kap. 11.2.2.2., insbesondere das Reaktionsschema auf Seite 235.
- 26) **Skraup (1880)**, S. 316-317.
- 27) Vgl. **Bohn/Graebe (1887f)**.
- 28) Vgl. diese Arbeit, Bd. 2, S. 555-561.
- 29) Auch Graebe befaßte sich, wiederum gemeinsam mit Heinrich Brunck, mit dem Problem, eine leichter lösliche Hydrosulfidverbindung des Alizarinblaus zu finden, vgl. **Brunck/Graebe (1882d)**.
- 30) D.R.P. 46 654 vom 19.8.1888: Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünen Schwefelsäurederivaten des Alizarinblaus (BASF). Ganz unabhängig davon hatte der bei den Farbwerken Bayer arbeitende Chemiker Robert Emmanuel Schmidt (1864-1938) ein Jahr später die gleiche Beobachtung gemacht. Infolgedessen ist die Reaktion, bei der man aus einfachen Hydroxy-anthrachinonen durch Oxidation mit rauchender Schwefelsäure Polyhydroxy-anthrachinone darstellt, als Bohn-Schmidt-Reaktion in die Literatur eingegangen. Vgl. auch **Ullmann (1915)**, Bd. 1, S. 489ff.
- 31) Vgl. **Graebe (1890b)**; **Graebe/Philips (1891c)**; **Graebe/Philips (1893d)**.
- 32) Vgl. **Graebe/Philips (1891c)**.
- 33) Vgl. dazu auch **Stolz (1981b)**, S. 30-31; S. 36-38. Siehe ferner: **Schmidt (1928)**.
- 34) Vgl. **Bohn/Graebe (1887f)**.
- 35) Vgl. **Graebe (1898c)**. Die Entstehung dieses gelben Beizenfarbstoffes, der durch Kondensation von Benzoin und Gallussäure gewonnen wurde, aber schon 1929 nicht mehr hergestellt wurde, erklärte Graebe wie folgt:



Aus: **Graebe (1898c)**, S. 2975.

- 36) Vgl. **Graebe (1903a)**.

- 37) Vgl. Haworth/McLachlan (1952); Grimshaw/Haworth/Pindred (1955); Grimshaw/Haworth (1956).
- 38) Vgl. Graebe/Eichengrün (1891a); Graebe/Eichengrün (1892d); Graebe/Eichengrün (1892e).
- 39) Zur Geschichte der "Beizenfarbstoff-Theorien" vgl. Houben (1929), S. 337ff. Vgl. auch Ber. 51 (1918), S. 1189-1192.
- 40) Im Zuge dieser Untersuchungen besann sich Bohn auf das schon 1861 dargestellte "Naphthazarin" (5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon), das in der Färberei bis 1886 so gut wie überhaupt nicht eingesetzt wurde. Bohn erkannte, daß diese Verbindung nach seiner Theorie eigentlich einen hervorragenden Beizenfarbstoff abgeben müßte. Diese Vorhersage bestätigte sich. Wie aus den im zweiten Band dieser Arbeit veröffentlichten Briefen hervorgeht, beschäftigte sich auch Graebe mit Untersuchungen zum Thema Naphthazarin. Veröffentlicht wurden seine diesbezüglichen Arbeiten aber nie. Vgl. aber: C. Graebe an C. Liebermann, Genf 2.5.1888, SSDM 1933-81/16, diese Arbeit, Bd. 2, S. 277; C. Graebe an C. Glaser, Genf 2.5.1888, SSDM 1976-29v (38), diese Arbeit, Bd. 2, S. 351. Ferner: H. Brunck und C. Glaser an C. Graebe, Ludwigshafen 25.4.1888, SSDM 1976-29h/8. Zusammen mit dem zuletzt genannten Schreiben wurde Graebe seitens der BASF eine Sendung Naphthazarin für Versuchszwecke überlassen. Allerdings forderte man ihn im gleichen Atemzuge dazu auf, "die Resultate seiner Arbeiten mit diesem Farbstoff nicht zu publiciren, ohne der BASF vorher Mittheilung zu machen und deren Geschäftsinteressen ... bei der Veröffentlichung zu berücksichtigen."
- 41) Vgl. Graebe/Eichengrün (1892d), S. 296 ff.. Vgl. in diesem Zusammenhang auch den Brief von H. Brunck und C. Glaser an C. Graebe, Ludwigshafen 19.3.1890, SSDM 1976-29h/11, mit dem die BASF kostenlos eine Lieferung von "Trioxylbenzophenon", "Gallacetophenon" und "Tetraoxyphenylnaphtylketon" nach Genf schickte, damit Graebe die exakte Konstitution dieser Verbindungen ermittle.

15.2. Bemühungen um einen Wiedereinstieg in die Professorenlaufbahn

- 42) C. Graebe an H. Caro, Zürich 17.11.1877, SSDM 2000, diese Arbeit, Bd. 2, S. 38.
- 43) Vorlesungen für das Wintersemester 1877/78 sind im "Programm der eidgenössischen polytechnischen Schule" noch nicht nachgewiesen. Bzgl. Graebes Vorlesungstätigkeit in Zürich vgl. auch V. Meyer an A. Baeyer, Zürich 1.4.1878, SSDM 7102.
- 44) Vgl. C. Graebe an H. Caro, Zürich 4.4.1878, SSDM 2003, diese Arbeit, Bd. 2, S. 44.
- 45) C. Graebe an C. Liebermann, Zürich 20.12.1877, SSDM 1933-81/9 (4, diese Arbeit, Bd. 2, S. 255.
- 46) C. Graebe an H. Caro, Zürich 25.12.1877, SSDM 1999, diese Arbeit, Bd. 2, S. 42-43.

- 47) Vgl. Kap. 11.2.2.1., Anm. 116.
- 48) Vgl. Kap. 11.1., Anm. 41.
- 49) Vgl. A. Baeyer an H. Caro, München 24.6.1878, SSDM 1662, wo es heißt:
 "Graebe wird hoffentlich nach Genf berufen werden, ich habe , um einen
 Drucker auszuüben , veranlaßt, daß er zum corr. Mitglied unserer Akademie
 gewählt worden ist. Vielleicht nützt ihm dies auch moralisch etwas."
 Vgl. auch Bayerische Akademie der Wissenschaften, Protokollband 96, fol.
 127.
- 50) Vgl. Decker (1928), S. 35; C. Graebe an H. Caro, Zürich 22.5.1878, SSDM
 2006, diese Arbeit, Bd. 2, S. 52.
- 51) Vgl. V. Meyer an C. Liebermann, Zürich 5.5.1877, SSDM 7228; V. Meyer an
 A. Baeyer, Zürich 19.5.1877, SSDM 7097.
- 52) V. Meyer an C. Liebermann, Zürich 4.2.1878, SSDM 7229.
- 53) V. Meyer an C. Liebermann, Zürich 4.2.1878, SSDM 7229.
- 54) V. Meyer an A. Baeyer, Zürich 2.6.1878, SSDM 7103.
- 55) C. Graebe an H. Caro, Zürich 22.5.1878, SSDM 2006, diese Arbeit, Bd. 2,
 S. 52.

16. Professur in Genf (Herbst 1878 – Herbst 1906)

- 1) Vgl. Im Hof (1967), S. 603ff.

16.1. Die Genfer Universitätsreform

- 2) Zur politischen Geschichte Genfs im 19. Jahrhundert vgl. Ruchon (1953),
 insbes. S. 250ff.
- 3) Die Genfer "Académie" war 1559 auf Initiative des Reformators Jean Cal-
 vin (1509–1564) gegründet worden. Das dortige Studiensystem ähnelte der
 gleichzeitig von Ignatius von Loyola (1491–1556) gegründeten Societas
 Jesu. Die Genfer "Académie", die zum Vorbild für die zahlreichen hugenot-
 tischen Akademien Frankreichs wurde, erlebte im 16. Jahrhundert einen
 starken Zustrom einheimischer und auswärtiger Studenten.
- 4) Loi sur l'Instruction publique vom 19.10.1872.
- 5) Vgl. dazu die folgenden "Propagandaschriften" aus Vogts Feder:
 - a) C. Vogt: L'Université fédérale. Discours prononcé, le 5 Mai 1870,
 à la séance annuelle de l'Institut National Genevois, Genève 1870.
 - b) C. Vogt: Streifblicke auf das Universitätswesen im deutschen Reich,
 in: Nord und Süd. Eine deutsche Monatsschrift 33 (1885), Heft 98,
 S. 180–198.

- 6) Loi sur l'Instruction publique vom 5.6.1886.
- 7) Ganz in diesem Sinne wurde in einem am 31. Oktober 1873 herausgegebenen Studienratgeber mit dem Titel "Conseils adressés à MM. les étudiants relativement au choix des cours dans la Faculté des Sciences et la Faculté des Lettres" (BPU Genf, Signatur AC 497) ausdrücklich auf die wichtige Funktion des Laboratoriumsbesuches hingewiesen. Dort heißt es auf Seite 7: "La Faculté attire en premier lieu, l'attention de MM. les Etudiants sur la fréquentation des laboratoires. Ni les cours, ni les livres ne peuvent remplacer ces études pratiques, particulièrement aptes à donner l'intelligence des choses autant que des méthodes par lesquelles les sciences physiques et naturelles arrivent à leurs résultats."
- 8) So heißt es in Art. 148 des "Loi sur l'Instruction publique" vom 19.10.1872: "Chaque année il est inscrit au budget une somme destinée au service et à l'entretien des laboratoires. Le Conseil d'Etat fixe les traitements ou indemnités des préparateurs et des aides nécessaires qui seront nommés sur le préavis du professeur."
- 9) Diese Zahlenangabe wurde aus einem Vortrag des Genfer Universitätshistorikers Marco Marcacci übernommen, vgl.: M. Marcacci: Réformes universitaires, démocratie et libéralisme: l'exemple de l'Université de Genève (1870-1900), Vortrag auf der 7th International Standing Conference for the History of Education, 9.9.-12.9.1985, Universität Salamanca (das Vortragsmanuskript ist im Universitätsarchiv Genf unter der Signatur PU 104 zu finden).
- 10) So heißt es in Art. 133 des "Loi sur l'Instruction publique" vom 19.10.1872: "Les personnes sus-désignées, soit privat-docents, sont autorisées à enseigner sur les mêmes matières que les professeurs ordinaires ou suppléants. Dans ce cas, la finance pour ces cours ne peut être inférieure à celle qui est exigée pour les cours donnés par les professeurs."
- 11) Hieß es im Art. 143 des "Loi sur l'Instruction publique" vom 19.10.1872 noch: "Le Sénat académique confère, après examens, les grades de bachelier, de licencié et de docteur", so wurde dieser Passus im revidierten "Loi sur l'Instruction publique" vom 5.6.1886 wie folgt gefaßt: "Le Sénat confère, après examens, les grades de bachelier, de licencié et de docteur. Il délivre aussi des diplômes de chimistes." (ibid. Art. 158). Aus dem Jahre 1896 datiert eine Broschüre, die einen detaillierten Studienplan für das Studium der Diplom-Chemie enthält. Vgl. "Règlements, programmes détaillés et plan d'études relatifs aux examens du diplôme de chimiste", Universitätsarchiv Genf, Signatur C IIIa 5.
- 12) Vgl. hierzu: "Plan des études pharmaceutiques pour les Commis Pharmaciens désirant subir l'examen professionnel, conformément au nouveau règlement fédéral du 19 Mars 1888", BPU Genf, Signatur AC 497, und "Règlement: Diplôme de pharmacien", BPU Genf, Signatur AC 332. Aus beiden Dokumenten geht hervor, daß Graebe durch die Ausbildung der Pharmazeuten einen neuen Hörerkreis und auch zusätzliche Praktikanten erhielt, denn die Pharmazeuten waren verpflichtet, Graebes "Chimie générale" zu hören und sein Praktikum zu besuchen.

- 13) Vgl. hierzu: "Règlement: Diplôme d'Ingénieur Chimiste", BPU Genf, Signatur Ac 332.
- 14) So heißt es in Art. 137 des "Loi sur l'Instruction publique" vom 19.10.1872: "Le bureau du Sénat académique est composé d'un Recteur, d'un Vice-Recteur et d'un Secrétaire, nommés pour le terme de deux ans par la réunion des professeurs ordinaires de l'Académie. ... Le Recteur et le Vice-Recteur ne sont pas immédiatement rééligibles. ... Ces nominations sont soumises à l'approbation du Conseil d'Etat."
- 15) C. Graebe an H. Caro, Genf 2.3.1890, SSDM 2059, diese Arbeit, Bd. 2, S. 133. Auch in folgenden Briefen wird Graebes Position als Rektor bzw. Vize-Rektor angesprochen: vgl. C. Graebe an C. Liebermann, Genf 11.11.1886, SSDM 1933-81/15, diese Arbeit, Bd. 2, S. 275; C. Graebe an C. Liebermann, o.O.; o.D., SSDM 1933-81/22 (4, diese Arbeit, Bd. 2, S. 279. C. Graebe an C. Liebermann, Genf 7.12.1889, SSDM 1933-81/17 (2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 281; C. Graebe an C. Liebermann, Genf 2.1.1890, SSDM 1933-81/18, diese Arbeit, Bd. 2, S. 282.
- 16) Im Art. 144 des "Loi sur l'Instruction publique" vom 19.10.1872 heißt es: "Le Conseil d'Etat, sur le préavis du Sénat, détermine, par un règlement, le champ des examens d'admission et l'étendue des épreuves exigées de ceux qui postulent des grades académiques."
- 17) Im Art. 140 des "Loi sur l'Instruction publique" vom 19.10.1872 heißt es zur Frage der Zulassungsbedingungen zum Examen: "Les conditions d'admission sont identiquement les mêmes pour les deux sexes." In der Öffnung der Hochschulen für das Frauenstudium gingen Frankreich (1863) und die Schweiz (Zürich 1865; Bern und Genf 1872; Lausanne 1876; Neuenburg 1878; Fribourg 1889; Basel 1890) Deutschland weit voran. Als erstes deutsches Land ließ Baden 1892 das Frauenstudium zu, die übrigen folgten bis 1908. Vgl. auch **Borgeaud (1934a)**, S. 461; **Geisendorf (1959b)**, S. 259.
- 18) M. Rozenband an C. Graebe, Paris 29.12.1905, SSDM 8805/2.
- 19) W. Markownikoff an C. Graebe, Moskau 12/24. Januar 1890, SSDM 1976-29 I.
- 20) Auf diesen Umstand wird in der Genfer Universitätsgeschichtsschreibung immer wieder nachdrücklich hingewiesen. Im Anhang des Werkes von Ch. Sorret und E. Yung: *Faculté des Sciences (1872-1896)*, Université de Genève, Genève 1896, findet sich eine nach Nationalität der Studenten aufgeschlüsselte, sehr eindrucksvolle Statistik, in der der Anteil von Schweizer zu ausländischen Studenten in der Zeit von 1874 bis 1895 im einzelnen aufgeführt ist. In seiner Rede auf der Graebe-Feier im Jahre 1903 hob der Rektor der Universität Genf hervor: "L'Université de Genève ... a suivi ces nobles traditions, puisque sur 1222 étudiants qu'elle comptait en 1902, 852 étaient étrangers et 370 seulement étaient ressortissants de la Suisse. Ajoutons que nous sommes heureux de compter dans ce nombre 116 Allemands, chiffre qui s'est élevé à 188 en 1903 ...", vgl. **Graebe-Feier (1903)**, S. 12.
- 21) Zwischen den hier genannten jüdischen Schülern Graebes und ihrem Lehrer sind z.T. sehr lesenswerte Briefwechsel erhalten, z.B.: Ch. Weizmann an C. Graebe, SSDM 8855 und SSDM 1976-29z (14, diese Arbeit, Bd. 2, S. 573-578; F. Ullmann an C. Graebe, SSDM 1933/110 (1-18, diese Arbeit, Bd. 2, S. 579-607.

- 22) Vgl. die Auflistung von Graebes Doktoranden und Mitarbeitern in der Broschüre **Graebe-Feier (1903)**, S. 93ff. und S. 121ff. Dort tauchen z.B. die Namen J. Rosenzweig, H. Garfunkel, A. Eichengrün, S. Levy, A. Himmelschein, M. Goldenberg, M. Silberstein, I. Goldberg, L. Kohn, S. Levinson, M. Rozenband, H. Salomonson, N. Weintraub, L. Wertheimer usw. auf, die wahrscheinlich jüdischen Ursprungs sein dürften.
- 23) Die Frage, wer eigentlich Graebes Namen bei den Genfer Berufungsverhandlungen in die Diskussion einbrachte, ist in der Literatur verschieden beantwortet worden:
- a) Der bereits zitierte Brief von V. Meyer an A. Baeyer, Zürich 2.6.1878, SSDM 7103 (vgl. Kap. 15.2., Anm. 54), deutet darauf hin, als habe Victor Meyer hier eine maßgebliche Rolle gespielt.
 - b) In der Genfer Universitätsschreibung ist durchgängig die Darstellung zu finden, nach der Graebes Berufung durch den ehemaligen, ihm aus der Berliner Zeit bekannten Baeyer-Schüler Emile Ador (1845-1920) vermittelt wurde. Ador war der Schwiegersohn von Marignac, Graebes aus Gesundheitsgründen zurückgetretenem Amtsvorgänger auf dem Genfer Lehrstuhl. In der Zeit zwischen 1874 und 1878 hatte Ador den Lehrstuhl seines Schwiegervaters kommissarisch geleitet. Obwohl er deswegen eigentlich prädestiniert schien, Marignacs Nachfolger zu werden, schien er keine Ambitionen zu haben, diesen Posten auf Dauer zu übernehmen. Die Version, nach der Ador Graebe als möglichen Lehrstuhlinhaber vorgeschlagen haben soll, ist zu finden bei **Pictet (1941)**, S. 43-44: "Marignac avait donné sa démission de professeur de chimie. Son gendre Ador avait refusé sa succession. Il ne restait donc plus qu'à faire appel à un étranger. Ador recommanda alors au Conseil d'Etat Carl Graebe, qu'il avait connu à Berlin, où il s'était rendu célèbre par sa synthèse de l'alizarine, et qui se trouvait actuellement disponible.", ferner in der Broschüre **Centenaire (1979)**, S. XI; S. 6 und S. 52, sowie bei **Borgeaud (1934a)**, S. 484f. Aufgrund des amtlichen Aktenmaterials ist eines jedenfalls sicher: Emile Ador wurde nachweislich von Département de l'Instruction publique aufgefordert, ein Gutachten über Graebe abzugeben, vgl. Aktenbestände "Instruction publique" im Archives d'Etat Genf, Signatur Cc9 (1878-1880), Copie des lettres, S. 76.
 - c) Die dritte Version schreibt Carl Vogt (1817-1895) eine wichtige Rolle zu, vgl. **Centenaire (1979)**, S. XI und S. 52, wo es heißt: "Le choix de Graebe fut aussi approuvé par un professeur très influent qui était certainement alors la personnalité la plus marquante des la Faculté des Sciences: Carl Vogt (1817-1895), d'origine allemande Vogt joua ici encore un rôle important, et pour cette raison a bien mérité de la chimie genevoise."
- 24) Dieses Schreiben konnte im Archives d'Etat in Genf leider nicht mehr aufgefunden werden, so daß der Wortlaut hier nach **Borgeaud (1934a)**, S. 485, Fußnote 1, zitiert werden mußte.
- 25) A. Carteret an C. Graebe, Genf 6.9.1878, in: Aktenbestände "Instruction publique" im Archives d'Etat Genf, Signatur Cc 9 (1878-80), Copie des lettres, S. 121.
- 26) Vgl. Rundschreiben Carterets an alle Mitglieder dieser Kommission, in: Aktenbestände "Instruction publique" im Archives d'Etat Genf, Signatur Cc 10 (1880-1882), S. 120.

- 27) In Art. 128 des "Loi sur l'Instruction publique" vom 19.10.1872 heißt es: "Le traitement des professeurs peut s'élever à 6,000 fr." Diese Grenze konnte in Ausnahmefällen allerdings auch überschritten werden, z.B. wenn es darum ging, einen sehr bedeutenden Professor in Genf zu halten oder für Genf zu gewinnen, vgl. Art. 130 des genannten Gesetzes, in dem es heißt: "Le Conseil d'Etat détermine, suivant le cas, soit avant l'ouverture de l'inscription, soit par les arrêtés de nomination, le traitement et les charges de chaque professeur. Lorsqu'il estime que, dans l'intérêt de l'enseignement, il y a lieu de dépasser le maximum normal de traitement pour appeler ou conserver un professeur éminent, il en fait l'objet d'un arrêté législatif soumis au Grand Conseil." In den Aktenbeständen "Instruction publique" im Archives d'Etat in Genf, Signatur Rc 1 (1877) sind z.B. Gehaltslisten erhalten, aus denen hervorgeht, daß Marignac seit 1874 nur 3000 Franken Jahresgehalt bezog, und Monnier seit 1876 nur 3800 Franken jährlich, so daß Graebe tatsächlich ein "Spitzenverdiener" unter den Genfer Professoren war. Zusätzlich zum fixen Jahresgehalt von 6000 Franken konnte Graebe noch Hörergelder einnehmen, deren Höhe nach Art. 145 des bereits erwähnten Unterrichtsgesetzes von 1872 wie folgt bemessen wurde: "Les leçons académiques sont payées, par les auditeurs, à raison de fr. 2,50 par semestre pour une heure de cours par semaine. Cette rétribution appartient à celui qui professe le cours suivi."

16.2. Der Bau der Ecole de Chimie

- 28) "Diamantenherzog" war die volkstümliche Bezeichnung für den reichen Herzog von Braunschweig Karl II. (1804-1873), der wegen seiner politischen Mißerfolge durch einen Volksaufstand aus Braunschweig vertrieben wurde und die letzten drei Jahre seines Lebens in Genf verbrachte. Er vermachte der Stadt sein gesamtes Vermögen, mit der Auflage, daß man ihm in Genf ein Denkmal nach der Art der Veroneser Scaligergräber zu errichten hätte. Für den Bau des Genfer Universitätslaboratoriums wurde eine Summe von 967 000 Franken veranschlagt, wovon ganze 500 000 Franken aus dem Vermögen des "Diamantenherzogs" gedeckt werden sollten. Auf diese "Millionen des Diamantenherzogs" spielte A. Baeyer in seinem Brief vom 27.4.1879 an, SSDM 1933-102/1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 543.
- 29) C. Graebe an A. Carteret, Zürich 8.9.1878, Aktenbestände "Instruction publique" im Archives d'Etat in Genf, Signatur Q 114, Bd. 1 (1878), S. 356.
- 30) Vgl. Centenaire (1979), S. 19, S. 53; Pictet (1941), S. 43.
- 31) Vgl. Borgeaud (1934a), S. 484. Victor Meyer sprach in seinen Briefen mehrfach über seine Funktion als Berater beim Laborneubau in Genf, vgl. hierzu V. Meyer an A. Baeyer, Zürich 15.3.1877, SSDM 7096; V. Meyer an C. Liebermann, Zürich 16.1.1877, SSDM 7225.
- 32) C. Graebe an R. Schmitt, Genf 31.10.1878, StPK Berlin, Sammlung Darmstaedter G 2 1868 (6). Aus diesem Brief geht hervor, daß man sich in Genf für alle Fragen der Inneneinrichtung das neue Leipziger Universitätslaboratorium zum Vorbild genommen hatte. Graebe richtete ähnliche Anfragen aber auch an andere Kollegen, um ganz sicher zu sein, sein Labor in jeder Beziehung optimal auszustatten, vgl.: C. Graebe an H. Caro, Genf 22.10.1878, SSDM 2013, diese Arbeit, Bd. 2, S. 64; C. Graebe an C. Glaser, Genf 18.10.1878, SSDM 1976-29v (30), diese Arbeit, Bd. 2, S. 337.

16.3. Graebes Unterrichtstätigkeit in Genf

- 33) Diese damals allgemein übliche Erwartungshaltung kommt sehr klar in einem Brief Liebermanns zum Ausdruck, in dem dieser Erkundigungen über mögliche Kandidaten einzieht, die den freigewordenen Lehrstuhl für Chemische Technologie an der TH Charlottenburg besetzen könnten. Ausdrücklich wünschte sich Liebermann "einen das ganze technische Gebiet umfassenden Technologen", und nicht nur einen, der nur ein spezielles Teilgebiet, wie z.B. die Farbenchemie, vertreten konnte. Vgl. hierzu: C. Liebermann an H. Caro, Berlin 2.10.1890, SSDM 2109, diese Arbeit, Bd. 2, S. 801-802.
- 34) Es spricht für die Dynamik, mit der die Universität Genf in jenen Jahren ausgebaut wurde, daß gerade im Bereich der Chemie einige Fächer, die zunächst nur in Form von Spezialvorlesungen angeboten wurden, relativ bald mit eigenen Lehrstühlen vertreten waren: Ein solcher Fall war 1892 gegeben, als in Genf ein spezieller Lehrstuhl für "Chimie technique et théorique" eingerichtet wurde - einer der ersten dieser Art überhaupt! - und 1894 ein solcher für "Physiologische Chemie". Bemerkenswerterweise erkannten kleine, weniger traditionsgebundene und an der "Peripherie" gelegene Universitäten die Notwendigkeit, sich dem zunehmend differenzierenden Fächerangebot durch Schaffung von Spezial-Lehrstühlen anzupassen, häufig sehr viel eher als die alt-etablierten Hochschulen, und reagierten somit wesentlich flexibler auf die Erfordernisse der Zeit.
- 35) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n, 4. In diesem Sinne äußerte sich Graebe noch einmal im Jahre 1903: "In meinem Leben hat ja wohl der Unterricht fast eine grössere Rolle gespielt als das Forschen, und auch heute noch ist es mir eine grosse Freude, zu unterrichten.", vgl. **Graebe-Feier (1903)**, S. 65.
- 36) C. Graebe an H. Caro, Genf 25.12.1882, SSDM 2054, diese Arbeit, Bd. 2, S. 105. Graebes Aversion gegen die technische Chemie erstaunt insofern etwas, als er noch in Zürich mit dem Gedanken gespielt hatte, ein Lehrbuch Über Farbstoffchemie zu verfassen, in dem er ausdrücklich auch technologische Aspekte zu behandeln gedachte, vgl. Kap. 15.2., Anm. 46.
- 37) C. Graebe an C. Glaser, Genf 29.1.1879, SSDM 1976-29v (34), diese Arbeit, Bd. 2, S. 342.
- 38) **Pictet (1941)**, S. 54, hat diesen Sachverhalt, der sich anhand der entsprechenden Vorlesungsverzeichnisse leicht überprüfen läßt, ebenfalls festgehalten, wobei man an der Wahl seiner Worte spüren kann, wie sehr er Graebes Verhalten in diesem Punkte mißbilligte. So schrieb er: "Il d.h. Graebe se voyait, en effet, obligé par son cahier des charges à donner outre ses 5 heures de chimie générale une sixième heure sous le titre assez vague de "technologie". Cela l'ennuyait et il ne se soumettait pas toujours à cette obligation, ou, quand il le faisait, il traitait des sujets qui n'avaient rien de particulièrement technologique. ... Il fut donc très heureux de voir qu'il pouvait se décharger sur un privat-docent; il le fit même officiellement, en 1886, par une affiche portant: "Le cours de chimie technique sera donné par M. le Dr. A. Pictet". Et il le resta dès lors. ..." Die Angabe, daß Graebe die Vorlesung in "Chimie technique" in einigen Semestern sogar ganz ausfallen ließ, ist auch bei **Borgeaud (1934b)**, S. 213f. zu finden.

- 39) Es handelt sich dabei um folgende, in der Handschriftenabteilung der BPU Genf aufbewahrte Manuskripte:
- a) Ein hektographiertes, leider undatiertes Skript von Graebes Vorlesung "Chimie générale" (anorganischer und organischer Teil), angefertigt von dem Chemie-Studenten Vladimir Rumine, BPU Genf, Ms. 3427. Ein Exemplar dieses Skripts wird auch in den Sondersammlungen des Deutschen Museums in München aufbewahrt, vgl. SSDM 1976-29w. Wie einem Brief des Graebe-Schülers Chaim Weizmann zu entnehmen ist, kursierte diese Mitschrift anscheinend in mehreren Exemplaren, vgl. Ch. Weizmann an C. Graebe, Manchester 1.4.1908, SSDM 1976-29z (14, diese Arbeit, Bd. 2, S. 578.
 - b) Eine ebenfalls undatierte Mitschrift der vollständigen Vorlesung "Chimie générale", angefertigt von dem Medizin-Studenten L. Monnier, BPU Genf, Ms. 216.
 - c) Eine Mitschrift des Teils "Chimie organique", so wie ihn Graebe im Sommersemester 1902 gehalten hat, angefertigt von dem Chemie-Studenten L. Panchaud, BPU Genf, Ms. 617.
 - d) Eine aus der Feder Amé Pictets stammende Mitschrift zweier Vorlesungen, die Graebe im Rahmen des Faches "Chimie technique" hielt: ein "Cours sur les Alcaloides" (Wintersemester 1884/85) und ein "Cours sur les Matières colorantes" (Wintersemester 1886/87), beides BPU Genf, Ms. 3403.
- 40) Vgl. hierzu die "Programmes détaillés des examens du Baccalauréat ès Sciences 1874", Universitätsarchiv Genf, Signatur C III a 1 (Abb. 71) und Graebes Kladden mit Notizen über den Aufbau seiner Vorlesungen, SSDM 1933-63 und 1933-114. In der Kladde mit der Signatur SSDM 1933-63 ist auch ein sehr interessanter Teil mit Notizen über Versuche enthalten, die Graebe während der Vorlesung "Chimie organique" zu zeigen gedachte. Offensichtlich waren diese Notizen, die zum Teil durch schöne Skizzen illustriert sind, zum Gebrauch für den Vorlesungsassistenten gedacht, denn man findet zu jedem Experiment Angaben über die herzurichtenden Chemikalien und Gerätschaften.
- 41) Vgl. C. Graebe an C. Liebermann, Genf 17.7.1893, SSDM 1933-81/20, diese Arbeit, Bd. 2, S. 283. Ferner: C. Graebe an H. Caro, Genf 2.3.1890, SSDM 2059, diese Arbeit, Bd. 2, S. 133.
- 42) Vgl. Borgeaud (1934b), S. 215.
- 43) C. Graebe: Notizen aus meinem Leben, SSDM 1976-29n, 4.
- 44) Pictet (1941), S. 48.

16.4. Graebes Analysenführer

- 45) Pictet (1941), S. 69.
- 46) C. Graebe an H. Caro, Genf 27.10.1882, SSDM 2053, diese Arbeit, Bd. 2, S. 104.
- 47) Vgl. die wenig positive Äußerung, die Graebe über Monnier in folgendem Brief macht: C. Graebe an C. Liebermann, Genf 1.1.1879, SSDM 1933-81/10 (1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 265. Auch die etwas süffisant gestellte Frage Baeyers, der sich danach erkundigte, wie Graebe denn "mit Monnier fertig werde", läßt vermuten, daß dieser ein schwieriger Kollege war, vgl. A. Baeyer an C. Graebe, München 27.4.1879, SSDM 1933-102/1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 543.

- 48) Es scheint fast, als habe hinter der Ausarbeitung solcher Praktikumsbücher ein regelrechtes Programm gestanden, da mehrere Mitarbeiter Graebes sich dieser Aufgabe unterzogen, so daß zu Beginn des 20. Jahrhunderts für die Fächer organische, anorganische und analytische Chemie eine vollständige, nur von Genfer Chemikern geschriebene Serie derartiger "Leitfäden" vorlag:
- a) S. Levy: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, Stuttgart 1887.
 - b) L. Duparc u. A. Leuba: Chimie analytique quantitative. Méthodes volumétriques, Genève/Paris 1901.
 - c) C. Rüst: Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate, Stuttgart 1903.
 - d) F. Ullmann: Travaux pratiques de Chimie organique. Méthodes de préparation des substances organiques, Paris 1904.
- In Graebes "Notizen aus meinem Leben" SSDM 1976-29n, 4 heißt es über diese Praktikumsführer: "Ich befasste mich mit Vorliebe auch mit dem Unterricht für Anfänger. Auch hatte ich es eingeführt, daß jeder der Praktikanten eine größere Anzahl anorganischer Präparate ausführen mußte. Von der Zusammenstellung derselben ausgehend, hat mein Assistent Karl Rüst eine der ältesten Anleitungen anorganischer Präparate verfaßt. Auch haben zwei meiner Assistenten über die Darstellung organischer Präparate zwei Handbücher verfaßt: das von Levi und das von Fritz Ullmann, die auch in anderen Laboratorien Anwendung fanden."
- 49) Vgl. C. Graebe an C. Liebermann, Genf 2.5.1888, SSDM 1933-81/16, diese Arbeit, Bd. 2, S. 278.
- 50) Vgl. **Graebe (1893h); Graebe (1901f).**
- 51) **Graebe (1893h), S. IX.**
- 52) Es muß betont werden, daß Zeitgenossen die hier aufgeführten Mängel allerdings nicht als solche empfanden. Jedenfalls gibt es in Graebes Nachlaß ein Schreiben Carl Englers (1842-1925), in dem dieser sich sehr anerkennend über Graebes "Guide pratique" äußerte: "Hierdurch meinen verbindlichsten Dank für Übersendung Ihres "Guide prat. pour l'analyse quantitative". Das Buch entspricht gerade den Bedürfnissen unserer Laboratorien & enthält dasjenige, was unsere jungen Leute an Minimal-, Maß- & Elementaranalyse erlernen sollen in vortrefflicher Schilderung und Reihenfolge. Ich bedauere nur, daß es nicht auch in deutscher Sprache erscheint, denn es wäre speziell für meine jungen Chemiker ein ausgezeichnete Leitfaden. Hoffentlich entschließen Sie sich dazu das Buch auch auf deutsch erscheinen zu lassen.", vgl. C. Engler an C. Graebe, Karlsruhe 2.12.1892, SSDM 1976-29 L. Weitere Schreiben Englers an Graebe sind unter der Signatur SSDM 8746 zu finden.

16.5. Graebes Experimentalarbeiten in Genf

- 53) Vgl. **Graebe-Feier (1903)**, S. 121-138. Dort findet man eine Liste aller Doktoranden und der von ihnen jeweils bearbeiteten Themen.
- 54) C. Graebe an C. Glaser, Genf 18.10.[o.J.], SSDM 1976-29 (39), diese Arbeit, Bd. 2, S. 349.

- 55) C. Graebe an C. Liebermann, Genf 16.12.1884, SSDM 1933-81/14, diese Arbeit, Bd. 2, S. 274.
- 56) C. Graebe an A. Kekulé, Genf 25.11.1880, Kekulé-Sammlung TH Darmstadt, diese Arbeit, Bd. 2, S. 428.

16.5.1. Der Genfer Nomenklaturkongress

- 57) Eine ausgezeichnete Darstellung des Verlaufes der Genfer Nomenklaturkonferenz ist bei **Verkade (1985)** zu finden. An Sekundärliteratur ist weiter noch erwähnenswert: **Armstrong (1892b)**; **Evieux (1954)**. Die Klärung der naheliegenden Frage, ob Graebe bei der Wahl des Tagungsortes eine Rolle spielte und als solchen Genf vorschlug, ist leider nicht gelungen. In der Festschrift **Centenaire (1979)**, S. 59, heißt es dazu: "Ce choix est certainement du aussi au prestige de Graebe."
- 58) In Graebes Nachlaß befinden sich unter der Signatur SSDM 1933/66 einige sehr seltene, offizielle Schriftstücke und Dokumente, die darüber Aufschluß geben, daß er im November 1911 Mitglied einer von der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewählten Nomenklatur-Kommission wurde. Diese Kommission hatte Vorlagen auszuarbeiten, die der im April 1911 gegründeten "International Association of Chemical Societies" als Materialien zur Konzipierung weiterer Nomenklaturregelungen dienen sollten. Der Ausbruch des Ersten Weltkrieges verhinderte allerdings, daß die Arbeit der "Association" irgendwelche Früchte trug. Sie wurde 1919 aufgelöst. Ihre Nachfolgeorganisation ist die am 22.7.1919 in Brüssel gegründete IUPAC, die sich bis heute allen Fragen der chemischen Nomenklatur widmet. Vgl. **Verkade (1985)**, S. 75ff.
- 59) Diese Zahlenangaben wurden von **Verkade (1985)**, S. 89 übernommen.
- 60) Zur Entwicklung der chemischen Nomenklatur vgl. das Standardwerk von **Crosland (1978)**.
- 61) Vgl. Kap. 11.2.2.1. und Kap. 11.2.2.2. Um ein weiteres Beispiel für die teilweise eher Verwirrung als Klarheit stiftenden Bezeichnungen chemischer Verbindungen vor 1892 zu geben, sei daran erinnert, daß es üblich war, mit dem Begriff "Äther" nicht nur unsere heutigen "Ether", sondern auch "Ester" zu bezeichnen.
- 62) Zu den Beschlüssen, die die Fachsektion für Nomenklaturfragen 1889 in Paris faßte, vgl.: Congrès international de Chimie in Paris, in: *Chemiker-Ztg.* **13** (1889), S. 1371-1372; 1391-1393.
- 63) C. Graebe an H. Caro, Paris 11.8.1889, SSDM 2058, diese Arbeit, Bd. 2, S. 129.
- 64) Die fünfundzwanzigköpfige Kommission war tatsächlich "international" zusammengesetzt, wenn auch der Anteil der an der Nomenklaturfrage seit jeher besonders engagierten französischen Chemiker besonders hoch war: Noelting, v. Baeyer (Deutsches Reich), Lieben (Österreich), Meurges (Chile), Armstrong (England), Berthelot, Friedel, Grimaux, Schützenberger, Jungfleisch, Fauconnier, Béhal, Combes, Bouveault (Frankreich), Franchimont (Holland), Paterno (Italien), Istrati (Rumänien), Alexejeff, Beilstein (Rußland), Calderón (Spanien), Cleve (Schweden), Graebe (Schweiz), Boukowski Bey (Türkei), Remsen (USA), vgl. **Verkade (1985)**, S. 2-3

- 65) Es ist bekannt, daß u.a. auch Graebe mit den Mitgliedern der Pariser Sub-Kommission brieflichen Kontakt hielt und so von Genf aus seine Vorstellungen und Vorschläge in die Diskussion einbrachte, vgl. Verkade (1985), S. 4.
- 66) Ursprünglich war beabsichtigt, auch für anorganische Verbindungen Nomenklaturregeln auszuarbeiten, doch wurde dieser Plan angesichts der vielfältigen Probleme, die allein die Nomenklatur der organischen Substanzen aufwarf, wieder fallengelassen, vgl. Verkade (1985), S. 2.
- 67) C. Graebe an C. Liebermann, Genf 2.1.1890, SSDM 1933-81/18, diese Arbeit, Bd. 2, S. 282.
- 68) Konferenzsprache war Französisch. Vorsitzender der Genfer Konferenz war wiederum Charles Friedel.
- 69) Fischer (1922), S. 135-136. In diesem Zitat wird auf ein von M.M. Richter (1861-1936) im Jahre 1884 erstmals herausgegebenes, von R. Stelzner (1869-1943) später fortgeführtes Tabellenwerk angespielt, in dem die Verbindungen nach ihren Bruttoformeln registriert waren.
- 70) Arendt (1892) und Tiemann (1893) veröffentlichten die Genfer Nomenklaturregeln in deutscher Sprache.
- 71) Was Graebes Rolle auf der Genfer Nomenklaturkonferenz betrifft, so ist in dem hervorragenden Buch von Verkade die Angabe zu finden, daß er sich insbesondere an der Diskussion über die Nomenklatur der Carbonsäuren beteiligte und dafür eintrat, das Wort "Benzol" (engl.: benzene) zu eliminieren und durch das auch als Suffix zu gebrauchende, von Auguste Laurent schon 1836 verwandte Wort "Phen" zu ersetzen. Analoges wollte Graebe für Naphthalin erreichen, das, wäre es nach seinen Vorstellungen gegangen, in "Naphthen" hätte umgetauft werden müssen. Vgl. Verkade (1985), S. 11, 13, 31, 45, 334. Zu Graebes Vorstellungen über eine sinnvolle Nomenklatur bei Naphthalin-Derivaten vgl. auch Graebe (1894b).
- 72) Vgl. Ber. 23 (1890), S. 564. Im Originalzitat wird das Präsens "stehen" gebraucht.
- 73) Maquenne (1893), S. 557.
- 74) Natürlich war die Diskussion über Nomenklaturfragen in der Zwischenzeit nicht völlig zum Erliegen gekommen, und es fanden durchaus noch einige kleinere, nationale Treffen statt, so z.B. 1893 in Besancon - zu den Teilnehmern dieses Kongresses gehörte auch Graebe -, 1897 in Saint-Etienne, 1900 und 1911 in Paris, 1912 in Berlin, 1913 in Brüssel usw. Der an Einzelheiten interessierte Leser sei abermals auf Verkade (1985) verwiesen.

16.5.2. Arbeiten über Xanthonfarbstoffe

- 75) Die Synthese des rotfärbenden Alizarins und des blaufärbenden Indigos leitete eine ganze Reihe weiterer Pflanzenfarbstoffsynthesen ein: Es seien hier nur einige Vertreter der meist gelben Flavonfarbstoffe genannt, die um die Jahrhundertwende synthetisiert wurden: Chrysin (1899), Apigenin (1900), Luteolin (1900), Quercetin (1904). Diese flavonoiden Verbindungen, die den wesentlichen Bestandteil der in früheren Zeiten viel verwendeten Pflanzenfarbstoffe Wau, Gelbbeeren und Gelbholz bilden,

wurden insbesondere von Stephan von Kostanecki (1860-1910) und seiner Arbeitsgruppe studiert. Vgl. diesbezüglich auch den Brief von St. v. Kostanecki an C. Graebe o.O. ; o.D. , SSDM 1976-29 V. Auch an die zwischen den beiden Weltkriegen gelungenen Anthocyanidin-Synthesen sei in diesem Zusammenhang erinnert, d.h. also an die Synthesen jener Farbstoffe, die die roten, violetten und blauen Färbungen vieler Blüten, Früchte und anderer Pflanzenteile hervorrufen.

- 76) Vgl. dazu **Hjelt (1916)**, S. 393, wo es lapidar heißt: "Die Synthese der Pflanzenfarbstoffe wurde durch die künstliche Darstellung des Alizarins und Indigos eingeleitet. Die weiteren Erfolge auf diesem Gebiete sind aber nicht besonders bedeutend gewesen." Vgl. ebenso: **Walden (1941)**, S. 690-701.
- 77) Bisher sind nur relativ wenig Xanthon-Derivate in der Natur gefunden worden, die meisten davon in freier Form und nur vereinzelte in glycosidischer Bindung. Mit Ausnahme von Mangostin, Jacareubin und Sterigmato-cystin sind die Xanthone, die üblicherweise gelb bis rotgelb gefärbt sind, recht einfach aufgebaut. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch Anzahl und Stellung von Hydroxy- und Methoxysubstituenten. Alle bisher in der Natur gefundenen Xanthone haben eine Hydroxylgruppe in 1-Position. Vgl. auch **Karrer (1958)**, S. 662-667; **Dean (1963)**, S. 266-279.
- 78) Vgl. **Graebe (1889b)**, S. 266: "Da sich nun von dem Diphenylenketonoxyd ähnlich wie vom Anthrachinon eine grosse Zahl von Derivaten herleitet so schlage ich zur Vereinfachung der Nomenklatur vor, dasselbe als Xanthon zu bezeichnen." Zur Ringzählung vgl. **Graebe (1889b)**, S. 267.
- 79) Der charakteristische Farbton der Xanthenfarbstoffe, zu denen z.B. auch das Rhodamin und Fluorescein gehören, ist Rot bis Violett, vgl. auch **Kirk-Othmer (1970)**, Bd. 22, S. 430-437; **Ullmann (1983)**, Bd. 23, S. 408 - 415.
- 80) Traditionell wurden nur sehr wenige aus dem Tierreich stammende Farbstoffe für die Färberei und Malerei benutzt, so z.B. die von bestimmten Läusen produzierten Farbstoffe Cochenille, Kermes und Lac-Dye, ferner Purpur und Sepia.

16.5.2.1. Indischgelb; Vorkommen, Gewinnung, Verwendung

- 81) Vgl. **Kühn (1974)**, S. 363; **Kühn/Roosen-Runge/Straub/Koller (1984)**, S. 30, 366, 398. Heute im Handel erhältliches sog. Indischgelb ist entweder Kobaltgelb oder ein Farblack aus synthetischen Farbstoffen, vgl. **Kühn (1974)**, S. 363. Aus diversen Briefen des Graebe-Nachlasses geht hervor, daß Graebe sich sehr für Malerfarben interessierte und bei Fachleuten einschlägige Urteile über deren Qualität einholte, vgl. dazu SSDM 1976-29 M; SSDM 1976-29 B, a-d; SSDM 1976-29/Bc.
- 82) **Stenhouse (1844)**.
- 83) **Erdmann (1844)**; **Erdmann (1846)**.
- 84) Der Wert der Farbe Indischgelb wird sogar um so geringer, je größer der Anteil an freiem Euxanthon darin ist. So schrieb Graebe: "Alle von uns untersuchten Proben von Jauné indien (gereinigtem Farbstoff) enthielten neben den euxanthinsäuren Salzen freies Euxanthon und zwar um so mehr, je weniger rein die Farbe und um so geringer der Preis war.", vgl. **Graebe**

(1883b), S. 864. Im gleichen Sinne äußerte sich auch Graebe (1889b), S. 273-274. Auf diese Untersuchungen bezieht sich ein Brief Graebes an Caro, in dem es heißt: "Über jaune indien habe ich in der Richtung weiter gearbeitet, daß ich die verschiedenen technischen Sorten von denen die beste 250 frs, die geringste 60 frs das k. kostet, analytisch untersucht habe. Es ergaben sich interessante Beziehungen zwischen Magnesium & Kaligehalt & merkwürdiger Weise liefert die billigste Sorte fast doppelt soviel Euxanthon als die theuerste. Ich suche jetzt nach Proben rohen Purree's und habe deshalb an Hugo Müller in London geschrieben. Wissen Sie zufällig die Adresse eines Händlers, der möglicherweise Purree liefern würde?", vgl. C. Graebe an H. Caro, Genf 25.12.1882, SSDM 2054, diese Arbeit, Bd. 2, S. 106.

- 85) Aufgeklärt wurde diese Reaktion erst 1882 von dem Baeyer-Schüler Adolf Spiegel (1856-1938), vgl. **Spiegel (1882)**. Zur Korrespondenz zwischen A. Spiegel und C. Graebe vgl. SSDM 1987-3/16 E (1-3).
- 86) **Mukharji (1883)**. Eine wörtliche Übersetzung dieses Berichtes findet sich bei Graebe (1889b), S. 268-270.
- 87) **Baer/Indictor/Joel (1972)**, S. 402.

16.5.2.2. Graebes Anteil an der Strukturaufklärung des Euxanthons und anderer Xanthonderivate

- 88) **Graebe/Liebermann (1868c)**, S. 104-105.
- 89) **Stenhouse (1844)**, S. 430.
- 90) Vgl. Kap. 9.8.1.
- 91) **Gerhardt (1855)**, S. 864 (Fußnote).
- 92) Baeyer hat sich in einigen Untersuchungen mit dem Euxanthon und dessen Derivaten beschäftigt und ließ auch seinen Schüler Adolf Spiegel über dieses Thema arbeiten. Vgl. **Baeyer (1869)**; **Baeyer (1870b)**; **Baeyer (1910)**, S. 137ff. Baeyers Interesse am Euxanthon wird auch an einem seiner an Graebe gerichteten Briefe deutlich, vgl. A. Baeyer an C. Graebe, München 12.11.1882, SSDM 1933-102/2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 544.
- 93) **Baeyer (1871)**, S. 662.
- 94) **Baeyer (1869)**, S. 354-355.
- 95) **Baeyer (1870b)**, S. 263.
- 96) Diese Formel wurde nicht einer Original-Abhandlung Baeyers entnommen, sondern stammt aus einer Publikation von M. Salzmann und H. Wichelhaus, die Baeyer in diesem Sinne interpretierten, vgl. **Salzmann/Wichelhaus (1877)**, S. 1402.
- 97) **Salzmann/Wichelhaus (1877)**, S. 1403.

- 98) Vgl. Graebe (1874d).
- 99) Graebe/Ebrard (1882b).
- 100) Vgl. Kap. 16.5.3.
- 101) Vgl. Graebe (1874f), S. 1624, wo es heißt: "Sehr leicht und glatt wird durch die genannten Substanzen Benzophenon reducirt. ... Bei Anwendung einer Temperatur von 150° war in derselben Zeit das Benzophenon vollständig in Diphenylmethan verwandelt. ... Der Vorgang entspricht also fast quantitativ folgender Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5 + 4 \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{J}$... Es verhält sich demnach Benzophenon gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor genau, wie nach Staedel's Beobachtung gegen Zinkstaub."
- 102) Graebe/Ebrard (1882b), S. 1675-1676.
- 103) Phenylhydrazin wurde 1884 von Emil Fischer als Carbonylgruppen-Reagens eingeführt, vgl. Fischer (1884); Fischer (1887).
- 104) Hydroxylamin war von Victor Meyer und seinem Labor als Carbonylgruppen-Reagens eingeführt worden, vgl. Meyer/Janny (1882); Petraczek (1882); Petraczek (1883).
- 105) Heute weiß man, daß die Reaktion, die damals für prinzipiell unmöglich gehalten wurde, unter speziellen Bedingungen doch gelingt. Graebe konnte 1899 das Schwefelanalogue des Xanthons, das Xanthion, darstellen. Dabei stellte er fest, daß diese Verbindung viel bereitwilliger als das Xanthon mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiert, vgl. Graebe/Roeder (1899c).
- 106) Es ist sehr typisch für Graebes Arbeitsweise, daß er den Strukturvorschlag, der an dieser Stelle in die Diskussion eingebracht wurde, nicht einfach als falsch abtat, sondern 1895 auf die Verbindung zurückkam und sich speziell mit diesem Lacton beschäftigte: "Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die Euxanthongruppe erschien es uns von Interesse, das mit dem Xanthon isomere Lacton
- $$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{-CO} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-O} \end{array}$$
- welches zum Phenanthrenchinon in derselben Beziehung steht wie das Xanthon zum Anthrachinon, darzustellen. Wir versuchten zu diesem Zweck im Phenanthrenchinon ein Carbonyl durch Sauerstoff zu ersetzen; dies gelang uns auf indirectem Wege ...", vgl. Graebe/Schestakow (1895b), S. 306. Die Kenntnisse, die Graebe anlässlich dieser Untersuchung erwarb, kamen ihm 1903 bei der Synthese der strukturverwandten Ellagsäure zu Gute.
- 107) Vgl. Richter (1883).
- 108) Vgl. Behr/Van Dorp (1874).

16.5.2.3, Die Euxanthonsynthese

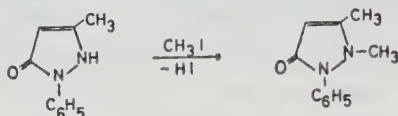
- 109) Graebe (1888a), S. 501.
- 110) Graebe (1889a); Graebe (1889b).
- 111) Baeyer (1871), S. 662.
- 112) Vgl. Kap. 16.5.2.2., Anm. 93 und Anm. 96.
- 113) Graebe/Ebrard (1882b), S. 1679-1680.
- 114) Vgl. dazu die Übersichtliche Zusammenfassung der verschiedenen Methoden bei Houben (1929), S. 302ff.
- 115) Graebe (1883b), S. 863.
- 116) Graebe (1883b), S. 863.
- 117) Graebe (1883b). Graebe hatte das "Isoeuxanthon" aus einer Dinitroverbindung des Xanthons erhalten, indem er dieses durch Reduktion ins Diaminoderivat überführt, diazotiert und dann verkocht hatte. Aufgrund des von ihm angegebenen Schmelzpunktes läßt sich rekonstruieren, daß er das 2,7-Dihydroxyxanthon in den Händen gehabt haben muß.
- 118) Vgl. die Briefe von A. Bistrzycki an C. Graebe, SSDM 8725.
- 119) Perkin (1883). Perkin, der die weitere Untersuchung der Reaktion seinem Sohn Überließ, bezog sich in zweien seiner Briefe an Caro auf die Synthese des Xanthons, vgl. W.H. Perkin an H. Caro, Sudbury 4.11.1882, SSDM 2190/1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 680. Ferner: W.H. Perkin an H. Caro, Sudbury 12.2.1883, diese Arbeit, Bd. 2, S. 682.
- 120) Bistrzycki/Kostanecki (1885), S. 1987. Der dort angegebene Schmelzpunkt (243°) läßt erkennen, daß die beiden Forscher das 1,6-Dihydroxyxanthon erhalten hatten (245-246°).
- 121) Graebe/Feer (1886a), S. 2613.
- 122) Graebe/Feer (1886a), S. 2613-2614.
- 123) Graebe (1889b), S. 297.
- 124) Graebe (1889a), S. 1405.
- 125) Graebe (1889b), S. 297; Graebe (1889a), S. 1406.
- 126) Graebe (1899a), S. 1405-1406.
- 127) Kostanecki/Nessler (1891), S. 3983.
- 128) Ganz im Sinne dieser Regel tragen auch alle bisher in der Natur gefundenen Xanthon-Derivate eine Hydroxylgruppe in 1-Position.

- 129) Dreher/Kostanecki (1893), S. 78.
- 130) Kostanecki (1894), S. 1992.
- 131) Vgl. Kap. 16.5.3.
- 132) Vgl. die Briefe von R.H. Aders-Pleinner und seiner Mutter Helene Aders an C. Graebe, SSDM 1933-93 (1-4).
- 133) Graebe/Aders (1901e), S. 365.
- 134) Ullmann/Panchaud (1906).
- 135) Ullmann/Panchaud (1906), S. 109.

16.5.3. Die Einführung des Methylierungsmittels Dimethylsulfat

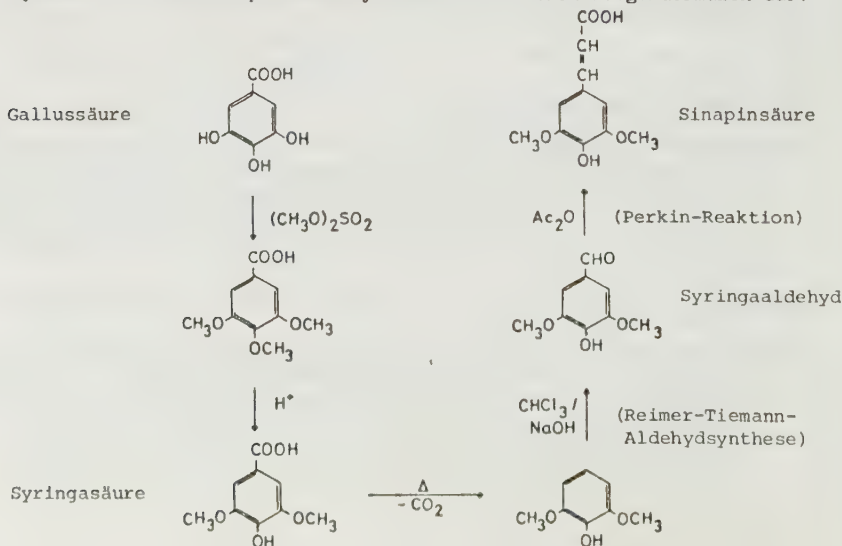
- 136) Vgl. Kap. 8.2., Anm. 26. Folgende Reaktionen, die Graebe im Zuge seiner Arbeiten über die Methylierung phenolischer OH-Gruppen bearbeitet hatte, untersuchte er im Laufe seines Lebens zwei Mal: Das erste Mal im Verlaufe seiner Erstlingsarbeiten aus den Jahren 1865-1867 - damals methylierte er noch mit Methyljodid - und das zweite Mal vierzig Jahre später im Verlaufe seiner Arbeiten über das Dimethylsulfat: a) die Methylierung des Phenols zum Anisol, vgl. Graebe (1866c); Graebe (1867b), S. 329; Graebe (1905b), S. 208. b) die Methylierung der Salicylsäure zur 2-Methoxybenzoesäure, vgl. Graebe (1865a); Graebe (1866b), S. 137f.; Graebe (1867b); Graebe (1905b), S. 209. c) die Methylierung der 3-Hydroxybenzoesäure zur 3-Methoxybenzoesäure, vgl. Graebe/Schultzen (1867e); Graebe (1905b), S. 211. d) die Methylierung der 4-Hydroxybenzoesäure zur Anissäure, vgl. Graebe (1866b), S. 146; Graebe (1905b), S. 210. e) Graebe/Borgmann (1871d); Graebe (1905b), S. 216.
- 137) Graebe (1905b), S. 204.
- 138) Ullmann/Wenner (1900), S. 2476.
- 139) Dumas/Péligot (1835).
- 140) Dumas/Péligot (1835), S. 36.
- 141) Dumas/Péligot (1835), S. 29-31. Auguste Cahours (1813-1891) hatte 1851, kurz nach Veröffentlichung der Williamsonschen Ethersynthese, eine Arbeit publiziert, in der er Kaliumphenolat mit Hilfe von Methyljodid zu Anisol umgesetzt hatte. Diese Methode machte Schule und wurde in der Folgezeit zum Mittel der Wahl, wenn es darum ging, aromatische Hydroxylgruppen zu verethern.
- 142) Vgl. Kap. 7, Anm. 13.
- 143) Der erste, der statt des üblicherweise angewandten Methylierungsmittels Methyljodid das Kaliummonomethylsulfat benutzte, war E. von Gorup Besanez (1817-1878), der mit Hilfe dieses Reagenzes das Brenzcatechin in Guajacol überführte. Auch Graebe hatte das Monomethylsulfat gelegentlich zu Methylierungszwecken verwandt, bevor er und sein Labor die vielfältigen Vorzüge des Dimethylsulfats erkannten, vgl. Graebe/Ullmann (1896a).

- 144) Société Chimique des Usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier in Lyon: Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Protokatechualdehyd-kohlensäuremethylester, DRP 93187 vom 15.7.1896.
- 145) Durch N-Methylierung des bei der Umsetzung von Acetessigester mit Phenylhydrazin anfallenden 3-Methyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on mit Methyljodid im Überschuß erhielt Ludwig Knorr (1859-1921), ein Schüler Emil Fischers, 1883 das 2,3-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on, das unter dem Namen "Antipyrin" bereits 1885 in die Therapie eingeführt wurde:



Das therapeutisch wertvolle Analgeticum Antipyrin aus der pharmazeutisch bis heute viel genutzten Stoffklasse der Pyrazolone war eines der ersten synthetischen Heilmittel, das von einer chemischen Firma - in diesem Fall waren es die Farbwerke in Hoechst - auf den Markt gebracht wurde.

- 146) Graebe (1905b), S. 205-206.
- 147) Vgl. Graebe/Martz (1903b). In diesem Zusammenhang ist ein Brief Wilhelm Körners interessant, der die Konstitution der Syringasäure schon 1889 festgestellt hatte und Graebe mit folgenden Worten darauf aufmerksam machte, daß die 4-Hydroxylgruppe von allen drei OH-Gruppen der Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure) die reaktionsfähigste ist: "Daß sie die Syringasäure durch Entmethylierung der Trimethylgallussäure erhalten haben, hat mich sehr interessiert um so mehr, als es eine von Kekulé vor langen Jahren gemachte Ansicht bestätigt, der zufolge die Gruppe, die am leichtesten in ein Molecul eintritt auch zuerst wieder eliminiert werden mußte; natürlich bei ganz anderer Gelegenheit.", vgl. W. Körner an C. Graebe, Mailand 7.1.1903, SSDM 1976-29 G.
- 148) Vgl. Graebe/Martz (1903d). Der Zusammenhang zwischen der Syringasäure-Synthese und der Sinapinsäure-Synthese stellt sich folgendermaßen dar:



- 149) Vgl. Graebe (1889b) und Kap. 16.5.2.3., Anm. 128 und 129.
- 150) Graebe (1905b), S. 207.
- 151) Graebe (1905b), S. 208.
- 152) Graebe (1905b), S. 207.
- 153) Vgl. Walden (1941), S. 213.
- 154) Vgl. Kehrman (1890). Man beachte auch den Briefwechsel zwischen Kehrman und Graebe, SSDM 1933-96 (1-8).
- 155) Vgl. Walden (1941), S. 211ff.; Partington (1964), S. 810; Ramsay (1981), S. 151.
- 156) So heißt es bei Weber (1902), S. 113: "Die Veranlassung zu den vorliegenden Untersuchungen gaben 3 Vergiftungsfälle, darunter 2 tödlich verlaufene, welche im Jahre 1900 durch den seit Kurzem in der chemischen Industrie vielfach verwendeten Schwefelsäuredimethylester (Dimethylsulfat) an einem Chemiker und zwei Arbeitern in einer Fabrik in Waldhof bei Mannheim und in den Anilinwerken L. Cassella in Fechenheim bei Hanau verursacht wurden." In diesem Artikel wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die chemische Industrie selber großes Interesse an der Aufklärung der Giftwirkung und der möglichen Verhütungsmaßnahmen bekundet hatte.
- 157) Vgl. Balazs (1934); Börner (1935); Flury/Zernik (1931); Wachtel (1920); Rossmann/Grill (1952).
- 158) Heute wird Dimethylsulfat praktisch immer in geschlossenen Systemen verarbeitet, so daß es nur schwer verdunsten kann. Besondere Schutzmaßnahmen sind für den Fall des Umfüllens vorgeschrieben.

16.5.4. Formen der Zusammenarbeit zwischen Graebe und der chemischen Industrie

- 159) Vgl. Kap. 9.8.2.3.a, Anm. 319.
- 160) C. Graebe an einen unbekannten Mitarbeiter der Farbwerke Hoechst, Genf 28.12.1897, Firmenarchiv der Hoechst AG (Frankfurt/M.).
- 161) Verein für Chemische Industrie (Verkaufsbureau Frankfurt) an C. Graebe, Frankfurt 30.1.1903, SSDM 1976-29h, 5.
- 162) C. Graebe an H. Caro, Königsberg 15.6.1875, SSDM 1992, diese Arbeit, Bd. 2, S. 33.
- 163) Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co an C. Graebe, Elberfeld 7.12.1888, SSDM 1976-29h, 1.
- 164) H. Decker an C. Graebe, Grunewald 13.4.1909, SSDM 1933-91/7.
- 165) H. Decker an C. Graebe, Grunewald 22.1.1910, SSDM 1933-91/13.

- 166) C. Graebe an die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Genf 9.1.1902, Firmenarchiv Bayer AG (Leverkusen), diese Arbeit, Bd. 2, S. 475.
- 167) C. Graebe an die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Genf 12.10.1903, Firmenarchiv Bayer AG (Leverkusen), diese Arbeit, Bd. 2, S. 476.
- 168) C. Duisberg an C. Graebe, Elberfeld 5.1.1889, SSDM 1976-29f/2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 474.
- 169) Vgl. Kap. 9.8.2.2.b und die Transkription des Vertrages im dokumentarischen Anhang der Arbeit.
- 170) V. Meyer an A. Baeyer, Euskirchen 5.9.1883, SSDM 7139.
- 171) H. Caro an C. Graebe, Mannheim 9.2.1880, SSDM 1976-29c/7, diese Arbeit, Bd. 2, S. 88.
- 172) H. Caro an C. Graebe, Mannheim 29.7.1883, SSDM 1976-29c/8, diese Arbeit, Bd. 2, S. 110.
- 173) C. Graebe an H. Caro, Genf 7.3.1880, SSDM 2027, diese Arbeit, Bd. 2, S. 90.
- 174) C. Graebe an H. Caro, Frankfurt 25.9.1881, SSDM 2037, diese Arbeit, Bd. 2, S. 100.
- 175) Vgl. **Graebe/Schultess (1891d)**.
- 176) Vgl. **Ullmann (1915)**, Bd. 2, S. 346ff. Nach Ullmanns Angaben soll im Jahre 1890 ein Kilogramm Saccharin mit nur 60% Toluolsulfonamidgehalt ganze 150 Mark gekostet haben. Zur Geschichte des Saccharins vgl. auch **Stutzer (1890)**; **Fahlberg (1903)**; **Kauffman/Priebe (1978)**.
- 177) C. Graebe an C. Glaser, Montreux 30.9.1891, SSDM 1976-29v (50), diese Arbeit, Bd. 2, S. 353. Vgl. auch die weiteren Briefe zum Thema "Saccharin-Darstellung", diese Arbeit, Bd. 2, S. 354-357.
- 178) Vgl. auch einen Brief von C. Graebe an einen unbekannten Mitarbeiter der Farbwerke Hoechst, Genf 28.12.1897, Firmenarchiv Hoechst AG (Frankfurt/M.), in dem nochmals auf das "Saccharin-Patent" angespielt wird. Dort bat Graebe darum, seine Arbeiten über die Thiosalicylsäure nun endlich publizieren zu dürfen. Allerdings wurde dieser Bitte anscheinend nicht stattgegeben, denn eine entsprechende Veröffentlichung Graebes ist nach 1897 nie erschienen, und das, obwohl sein Saccharin-Darstellungsverfahren technisch ja nie eine Rolle gespielt hat.
- 179) Vgl. Kap. 11.2.1.1., Anm. 89 bis 91.
- 180) Basler chemische Fabrik Bindschedler an C. Graebe, Basel 2.7.1897, SSDM 1976-29h.
- 181) C. Graebe an die Basler chemische Fabrik Bindschedler, Genf 4.7.1897, SSDM 1976-29h.

- 182) C. Graebe an die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Genf 20.11. 1904, Firmenarchiv Hoechst AG (Frankfurt/M.).

16.5.5. Graebes Beiträge zur Entwicklung einer Farbstofftheorie

- 183) Graebe/Liebermann (1868d).
- 184) Zur Geschichte der Farbstofftheorien vgl. Kauffmann (1904); Hjelt (1916), S. 479ff.; Förster (1939); Walden (1941), S. 808ff., Dähne (1970).
- 185) Vgl. dazu Houben (1929), S. 337-342; Ullmann (1914), Bd. 1, S. 205-212.
- 186) Graebe/Liebermann (1868d), S. 106.
- 187) Graebe/Liebermann (1868d), S. 108.
- 188) Witt (1876); Witt (1888).
- 189) Dieser Sachverhalt gab, wie aus dem im zweiten Band dieser Arbeit veröffentlichten Briefwechsel zwischen Otto N. Witt und Carl Graebe hervorgeht, auch durchaus Anlaß zu einigen Verstimmungen, vgl. diese Arbeit, Bd. 2, S. 521-525.
- 190) Vgl. Nietzsche (1889), S. 1-13.
- 191) Vgl. dazu die folgenden Veröffentlichungen Graebes: Graebe (1892c); Graebe/Stindt (1896j); Graebe (1899a); Graebe (1899f).
- 192) Nietzsche (1889), S. 2.
- 193) Nietzsche (1897), S. 6.
- 194) Graebe (1892c), S. 3148-3149.
- 195) C. Graebe an C. Liebermann, Genf 17.7.1893, SSDM 1933-81/20, diese Arbeit, Bd. 2, S. 283.
- 196) Graebe (1899f), S. 14.
- 197) Armstrong (1892a), S. 192.

16.5.6. Nationale Spannungen

- 198) C. Graebe an C. Liebermann, Genf 21.12.1878, SSDM 1933-81/10 (8), diese Arbeit, Bd. 2, S. 265. Im gleichen Sinne äußerte sich Graebe gegenüber Victor Meyer, vgl.: C. Graebe an V. Meyer, Genf 31.10.1878, SSDM 8709.
- 199) C. Graebe an R. Schmitt, Genf 31.10.1878, StPK Berlin, Sammlung Darmstaedter G 2 1868 (6). Vgl. Kap. 4.1., Anm. 16 und 18.
- 200) Pictet (1941), S. 44. Diese Angabe wird von Graebe selbst bestätigt, der einmal schrieb: "Da erhielt ich den Ruf nach Genf, den ich damals gerne annahm. Ganz leicht war die Aufgabe nicht und die erste Zeit habe ich wieder wie ein Schüler geacht und tüchtig französische Wörter auswendig gelernt, mein Colleg niedergeschrieben und korrigieren lassen.", vgl. Graebe-Feier (1903), S. 66.

- 201) Pictet (1941), S. 45.
- 202) Pictet (1941), S. 46.
- 203) Pictet (1941), S. 67.
- 204) So heißt es in der Festschrift **Centenaire (1979)**, S. 62: "Graebe se figurait aussi qu'il se développait à Genève une germanophobie croissante; en réalité, tout le monde n'approuvait pas la facilité avec laquelle il accordait des places d'assistants à des étudiants allemands, au détriment parfois d'autres candidats aussi qualifiés."
- 205) Vgl. Universitätsarchiv Genf, Faculté des Sciences, Procès verbaux, Signatur 1984/22/77 und 1984/22/79.
- 206) Vgl. auch die Briefe von C. Graebe an A. Pictet, BPU Genf, Ms. fr. 3440, fol. 81-115 und die zwei Briefe von A. Pictet an C. Graebe, SSDM 8804.
- 207) Vgl. die Briefe von Ph.A. Guye an C. Graebe, SSDM 1933-106/3 und SSDM 8761.
- 208) M. Askanazy an C. Graebe, Genf 30.12.1907, SSDM 1933-105/1.
- 209) M. Askanazy an C. Graebe, Genf 11.1.1912, SSDM 1933-105/8.
- 210) M. Askanazy an C. Graebe, Genf 15.3.1913, SSDM 1933-105/10.
- 211) Albertine Burgdörfer wurde 1860 in Genf geboren und war die Tochter eines Tischlers, der aus Eggwil im Kanton Bern stammte und mit seiner großen Familie - Albertine hatte eine stattliche Anzahl von Geschwistern - 1857 nach Genf Übersiedelt war. Wie es in den "Archives de la police des étrangers" (Genf) heißt, war Albertine Burgdörfer vor ihrer Heirat als Lehrerin tätig.
- 212) Vgl. Duden (1928), S. 21; Decker (1928), S. 42.

16.7. Resignation

- 213) C. Graebe an E. Erlenmeyer, Genf 25.2.1883, Schloßbibliothek Aschaffenburg, diese Arbeit, Bd. 2, S. 457.
- 214) C. Graebe an H. Caro, Genf 2.3.1890, SSDM 2059, diese Arbeit, Bd. 2, S. 134.
- 215) H. Caro an C. Liebermann, Mannheim 17.5.1903, SSDM 2114, diese Arbeit, Bd. 2, S. 804. Zur Graebe-Feier vgl. auch Vaupel (1985); Vaupel (1986).
- 216) C. Graebe an H. Caro, Genf 14.2.1904, SSDM unsigniertes Manuskript, diese Arbeit, Bd. 2, S. 141.
- 217) H. Caro an C. Graebe, SSDM 1976-29c/11, diese Arbeit, Bd. 2, S. 142.
- 218) C. Graebe an C. Liebermann, Genf 27.4.1906, SSDM 1933-81/24 (1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 291.

219) C. Graebe an H.Th.v. Böttinger, Frankfurt 16.2.1908, SSDM 1976-29t/1.

17. Lebensabend in Frankfurt am Main
(Herbst 1906 – Januar 1927)

- 1) C. Graebe an C. Liebermann, Frankfurt 28.10.1906, SSDM 1933-81/24 (3, diese Arbeit, Bd. 2, S. 294.
- 2) So nahm Graebe schon am 6.12.1906 an der Dozentenwahlkommission des Physikalischen Vereins teil, vgl. Bestand des Physikalischen Vereins im Stadtarchiv Frankfurt, Akte 7, Protokollbuch II (Dez. 1904 – Okt. 1907), S. 612, und bemühte seine guten Beziehungen zu Emil Fischer, um dem Verein bei der Wahl eines geeigneten Vertreters für das Fach Physik behilflich zu sein, vgl. C. Graebe an E. Fischer, Frankfurt 9.12.1906, Bancroft Library, diese Arbeit, Bd. 2, S. 497-498.
- 3) Vgl. Wachsmuth (1930).
- 4) Vgl. Bestand des Physikalischen Vereins im Stadtarchiv Frankfurt, Akte 7, Protokollbuch II (Dez. 1904 – Okt. 1907), S. 646.
- 5) Graebe spielte zweifellos keine zentrale Rolle im Leben des Physikalischen Vereins, dem er seit 1879 als Ehrenmitglied angehörte, vgl. die entsprechende Ernennungsurkunde, SSDM 8802. Er trat aber während seiner letzten Frankfurter Jahre nachweislich mit einigen für die Mitglieder des Vereins gehaltenen Vorträgen über chemiehistorische Themen hervor. Diese sind als Kurzfassung in den Jahresberichten des Vereins abgedruckt, vgl. **Graebe (1913b); Graebe (1916).**
- 6) C. Graebe an C. Glaser, Frankfurt 5.5.1909, SSDM 1976-29v (63), diese Arbeit, Bd. 2, S. 363.
- 7) Vgl. z.B. C. Graebe an C. Glaser, Neapel 18.4.1909, SSDM 1976-29v (62), diese Arbeit, Bd. 2, S. 361.
- 8) Vgl. z.B. C. Graebe an C. Glaser, Luxor 7.3.1910, SSDM 1976-29v (64), diese Arbeit, Bd. 2, S. 365-366.
- 9) Diese Information wurde einem Brief des Graebe-Schülers Herman Decker entnommen, in dem es heißt: "Ich erfahre übrigens, dass die Geheimräte Bayer, Duisberg und v. Böttinger auch nach Aegypten abgereist sind.", vgl. H. Decker an C. Graebe, Berlin-Grünwald 22.1.1910, SSDM 1933-91/3. Die genannten Industriellen und Graebe begegneten sich übrigens in Ägypten – man verkehrte also auch im Urlaub in den vertrauten Kreisen!, vgl. C. Graebe an C. Glaser, Luxor 7.3.1910, SSDM 1976-29v (64), diese Arbeit, Bd. 2, S. 366.
- 10) Vgl. C. Glaser an C. Graebe, Heidelberg 3.2.1911, SSDM 8755/1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 366.
- 11) Vgl. die Reisebriefe, die Graebe an seine Schwester Elise schrieb: C. Graebe an E. Hoff (geb. Graebe), SSDM 1933-76, und weiterhin seine Reisetagebücher, SSDM 1933-77.

- 12) Vgl. C. Graebe an E. Fischer, Frankfurt 15.6.1907, Bancroft Library, diese Arbeit, Bd. 2, S. 500-501.
- 13) Duisberg wies in einem Brief recht selbstgefällig darauf hin, daß Graebe ihm, Duisberg, für die Ernennung zum Geheimrat zu einigem Dank verpflichtet sei, vgl. C. Duisberg an C. Graebe, Elberfeld 13.7.1909, SSDM 8739/2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 479.
- 14) Auch Witt dürfte bei Graebes Ernennung zum Geheimrat eine gewisse Rolle gespielt haben, vgl. F. Ullmann an C. Graebe, Fürth 4.6.1909, SSDM 1933/110 (1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 585.
- 15) Die prachtvollen Urkunden und Gedenkmedaillen, die man Graebe an besonderen Jahrestagen schenkte, sind zusammen mit seinem Nachlaß in die Sammlungen des Deutschen Museums gelangt. Besonders bemerkenswert sind dabei folgende Stücke: Prachturkunde zur Graebe-Feier 1903, SSDM 1933/139; Ernennungsurkunde zum Ehrenmitglied des Vereins Deutscher Chemiker 1909, SSDM 1933/55; Glückwunschartikel der Deutschen Chemischen Gesellschaft zum 70. Geburtstag 1911, SSDM 1933/131; Glückwunsch der Universität Genf zum 50-jährigen Doktorjubiläum 1912, SSDM 1933/133; Verleihung des Dr.ing.h.c. der TH Darmstadt 1912, SSDM 1933/132; Glückwunsch der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zum 50-jährigen Doktorjubiläum 1912, SSDM 1933/54.
- 16) Auch in diesem Fall dürfte Emil Fischer, der im Jahre 1906 Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft war, eine gewisse Rolle gespielt haben, als man Graebe dieses Amt für das Jahr 1907 übertrug, vgl. C. Graebe an E. Fischer, Frankfurt 16.12.1906, Bancroft Library, diese Arbeit, Bd. 2, S. 499.
- 17) Vgl. C. Duisberg an C. Graebe, Elberfeld 23.11.1910, Firmenarchiv Bayer AG, Leverkusen, diese Arbeit, Bd. 2, S. 481.
- 18) Mit folgenden Worten wurde Graebe von der ihm zuteil gewordenen Ehrung unterrichtet: "Dear Prof. Graebe, I have much pleasure in informing you that the Society of Dyers & Colourists, of which I am President, at their last meeting awarded you & Prof. Liebermann the "Perkin Medal" for your synthesis of Alizarin in 1868. This Medal, which is in Gold with a figure of Perkin as a design, was founded in 1906 in commemoration of the Jubilee of the discovery of Mauve & you with your colleague Liebermann will be the first recipients of the Medal, vgl. R. Meldola an C. Graebe, London 30.1.1908, SSDM 1976-29z/7.
- 19) Vgl. J. Soc. Dyers & Col. 24 (1908), S. 93 und 129.
- 20) Vgl. die aus diesem Anlaß von Liebermann gehaltene Rede, diese Arbeit, Bd. 2, S. 810-811.
- 21) C. Liebermann an C. Graebe, Berlin 9.4.1908, SSDM 1949-231/2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 300.
- 22) F. Ullmann an C. Graebe, Fürth 4.6.1906, SSDM 1933/110 (1, diese Arbeit, Bd. 2, S. 585.

- 23) H. Decker an C. Graebe, Berlin 7.6.1909, SSDM 1933/91 (9).
- 24) H. Decker an C. Graebe, Berlin 16.10.1909, SSDM 1933/91 (11).
- 25) Vgl. H. Decker an C. Graebe, Berlin 28.12.1909, SSDM 1933/91 (12).
- 26) Vgl. den Brief von J. Thiele an C. Graebe, Straßburg 23.2.1911, SSDM 1978-3/19 A, in dem es heißt: "Im Einverständnis mit den anderen Herausgebern von Liebigs Annalen bitte ich Sie, den Annalen die Ehre zu erweisen, dass Sie dem Kollegium der Herausgeber beitreten. Herausgeber und Verleger sind sich bewusst, dass Sie mit dieser Bitte nur eine Pflicht gegen einen der hervorragendsten Chemiker und einen der treuesten Mitarbeiter der Annalen erfüllen. Wir hoffen bestimmt auf Ihre Zusage." Auf Graebes Funktion als Mitherausgeber der "Annalen" wird auch in den folgenden Briefen Bezug genommen: O. Wallach an C. Graebe, Göttingen 20.3.1918, SSDM 1933/83 (4); Göttingen 24.4.1918, SSDM 1933/83 (5); Göttingen 30.9.1918, SSDM 1933/83 (6).

17.1. Graebe als Chemiehistoriker

- 27) Zur bisher einzigen zeitgenössischen Würdigung von Graebes chemiehistorischen Arbeiten vgl. **Weyer (1974a)**, S. 135-136.
- 28) Vgl. C. Liebermann an C. Graebe, Berlin 15.5.1909, SSDM 1933-80/3, diese Arbeit, Bd. 2, S. 302.
- 29) Vgl. **Graebe (1907)**. Zur Vorbereitung dieses Vortrages standen Graebe mehrere Reden als Vorbild zur Verfügung, die an vergleichbaren Jubiläen, beispielsweise anlässlich des 25-jährigen Bestehens der Gesellschaft, gehalten worden waren. Auch diverse Bekannte, unter anderem sein ehemaliger Schüler Friedrich Kehrman, machten Graebe auf Literatur aufmerksam, die vielleicht als Anhaltspunkt brauchbar wäre. So schrieb Kehrman: "Der Vortrag von Hofmann hat den Titel "Einige Ergebnisse der Naturforschung seit Begründung der Gesellschaft" (Im Auszuge vorgetragen) und ist abgedruckt in Theil I (allgem. Sitzungen) der Verhandlungen der Naturforscher-Versammlung in Bremen im Sept. 1890. Meiner Erinnerung nach war derselbe viel kürzer gehalten wie im Druck. Wie Sie übrigens bemerken können befinden sich im selben Theil I noch mehrere Vorträge abgedruckt resp. erwähnt (unter anderem Victor Meyers Vortrag "Chemische Probleme der Gegenwart", Heidelberger Naturf. Vers. 1889), die Sie sicher interessieren werden mit Rücksicht auf Ihren Vortrag, ferner 1890 W. Ostwald "Altes und Neues in der Chemie", Winkler "Wesen der chemischen Elemente" .", vgl. F. Kehrman an C. Graebe, Mülhausen i.E. 6.10.1907, SSDM 1933-96/1.
- 30) Anscheinend wirkte Graebes Vortrag auf seine damaligen Zuhörer etwas langweilig, denn in seinem Nekrolog findet sich hierzu die folgende Anspielung: "Es war ein wohlverdienter und schöner Ausdruck des Dankes für Graebes Festhalten am Deutschtum, daß die Deutsche Chemische Gesellschaft ihn 1907, als er in die Heimat zurückkehrte, zum Präsidenten wählte. Als solcher hielt er beim 40-jährigen Jubiläum der Gesellschaft den rückschauenden Vortrag Über die Entwicklung der organischen Chemie und gab da ein durch Klarheit der Gedanken und Objektivität ausgezeichnetes Bild unserer Wissenschaft. Er wirkte damals vielleicht weniger unmittelbar beim mündlichen Vortrag, weil die Zuhörer durch die vier verschiedenen langen Vorträge übermüdet waren; um so reichhaltiger aber und gediegener präsentiert sich der Inhalt des Vortrages bei nachträglicher Lektüre.", vgl.

Duden (1928), S. 20.

- 31) Mit Ausnahme von Kekulé nannte Graebe keinen der maßgeblich an der Entwicklung der organischen Chemie beteiligten Chemiker namentlich. Auf das Prinzip, grundsätzlich keinen "Personenkult" zu treiben, hatten sich zuvor allerdings alle vier Redner verständigt, vgl. Ber. 40 (1907), S.4480.
- 32) Vgl. Kap. 11.2.2.3., Punkt 3.
- 33) C. Graebe an H. Caro, Frankfurt 2.1.1908, diese Arbeit, Bd. 2, S. 147-148.
- 34) Vgl. z.B. A. Baeyer an C. Graebe, Starnberg 8.9.1908, SSDM 1933-102/3, diese Arbeit, Bd. 2, S. 545; A. Baeyer an C. Graebe, Starnberg 12.9.1908, SSDM 1933-102/4, diese Arbeit, Bd. 2, S. 546; R. Anschütz an C. Graebe, Bonn 7.10.1908, SSDM 1933-99/1; A. Ladenburg an C. Graebe, Breslau 7.3.1908, SSDM 8782; Ph.A. Guye an C. Graebe, Genf 6.5.1909, SSDM 8761/2; A. Haller an C. Graebe, Paris 11.5.1909, SSDM 8764/2; E. Jungfleisch an C. Graebe, Paris 9.9.1908, SSDM 8774/1; W. Louginine an C. Graebe, Paris 16.2.1908, SSDM 1976-29z.
- 35) Vgl. H. Caro an C. Graebe, Mannheim 13.10.1909, SSDM 1976-29c/14, diese Arbeit, Bd. 2, S. 155.
- 36) Vgl. Graebe (1911).
- 37) Vgl. M. Goldschmidt an C. Graebe, Dresden 23.12.1909, SSDM 1976-29 S/2.
- 38) Vgl. dazu: Reale Accademia delle Scienze di Torino (Le Président P. Bosselli) an C. Graebe, Turin Juni 1911, SSDM 8716.
- 39) Vgl. Graebe (1913a). In Graebes Nachlaß befinden sich eine Fülle von Schreiben, mit denen sich diejenigen, die Graebe mit einem Sonderdruck bedacht hatte, für die ihnen erwiesene Aufmerksamkeit bedankten. Die meisten dieser Briefe sind sehr oberflächlich und machen den Eindruck, als habe der jeweilige Schreiber Graebes Aufsatz gar nicht gelesen. Inhaltliche Kommentare enthalten nur zwei: "Besten Dank für die freundliche Übersendung Ihres Aufsatzes! Er hat mich in höchstem Grade interessiert; man sieht, wie auch Theorien ihre Geschichte haben und nur allmählich die herrschenden Ideen Überwiden, obwohl hier doch schon sehr bald die Begriffe Atom, und Molekül klar nebeneinander gestellt worden waren. Heutzutage, bei dem internationalen geistigen Austausch und der großen Zahl von Köpfen und Händen, die wissenschaftlich arbeiten, geht das freilich rascher, man vergl. z.B. Rutherfords Theorie, wie rasch hat sie sich durchgesetzt!", vgl. P. Duden an C. Graebe, Frankfurt 19.3.1913, SSDM 1933-74/3. Und ein weiteres Beispiel: "Für die liebewürdige Zusendung Ihrer Darstellung des Entwicklungsganges der Avogadroschen Theorie danke ich Ihnen verbindlichst. Ich las die Abhandlung schon vor einigen Tagen mit großem Genuß im "Journal für praktische Chemie". Gerade jetzt, da das Molekül aus einem theoretischen Gebilde zu einem experimentell faßbaren Gegenstand geworden ist, bietet es ein besonders Interesse sich zu vergewissern, unter welchen Schwierigkeiten sich Avogadros Anschauung das Vertrauen der Chemiker gewann.", vgl. A. Stock an C. Graebe, Breslau 7.3.1913, SSDM 19783/17. Vgl. auch Kap. 8.1., Anm. 15.

17.1.1. Graebes "Geschichte der organischen Chemie"

- 40) Vgl. dazu: **Walden (1941)**, S. V. Das erste briefliche Zeugnis, das belegt, daß Graebe an seinem Buch arbeitete, datiert aus dem Jahre 1913, vgl.: A. Baeyer an C. Graebe, München 10.11.1913, SSDM 1933-102/10, diese Arbeit, Bd. 2, S. 552.
- 41) **Graebe (1920)**, S. III.
- 42) Das Zeitalter der Phlogistontheorie wird in Graebes Chemiegeschichte also völlig ausgeklammert, ja, die Phlogistontheorie wird noch nicht einmal kurz als erste große, d.h. zusammenfassende Theorie der Chemie gewürdigt.
- 43) **Graebe (1920)**, S. 2.
- 44) Vgl. C. Graebe: Aufzeichnungen und Notizen über organische Chemie, SSDM 1933-70. Weitere Notizen sowie Manuskriptteile seiner Chemiegeschichte finden sich in den Sondersammlungen des Deutschen Museums München unter den Signaturen 8703; 8704; 8710; 8711; 1933-65 (1-4).
- 45) Daß man sich nur auf ein Personenregister beschränkte, geschah durchaus mit Absicht, vgl. hierzu: K. Hoesch an C. Graebe, Kreuzau 19.11.1919, SSDM 8769/12, diese Arbeit, Bd. 2, S. 625; ferner: K. Hoesch an C. Graebe, Kreuzau 30.11.1919, SSDM 8769/13, diese Arbeit, Bd. 2, S. 626.
- 46) Nachweislich benutzte Graebe noch folgende Materialien:
 - Baeyer, A.v.: Gesammelte Werke, 2 Bde., Braunschweig 1905.
 - Balland, A.; Luizet, D.: Le chimiste Z. Roussin, o.O. 1908.
 - Berthelot, M.: Sur la synthèse des carbures d'hydrogène, Paris 1858.
 - Berthelot, M.: La chimie organique fondée sur la synthèse, Paris 1860.
 - Berzelius, J.J.: Briefwechsel mit Berthollet (1810-1822.), Uppsala 1912; Briefwechsel mit Sir Humphry Davy (1808-1825), Uppsala 1912; Briefwechsel mit Alexandre Marcet (1812-1822), Uppsala 1913; Briefwechsel mit Louis Dulong (1819-1837), Uppsala 1915; Briefwechsel mit Johannes Mulder (1834-1847), Uppsala 1916.
 - Blomstrand, Chr.W.: Die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkt der elektrochemischen Auffassung, Heidelberg 1869.
 - Cannizzaro, St.: Sunto di un corso di filosofia chimica fatto nelle R. Università di Genova, in: Nuovo Cimento 7 (1858), S. 321.
 - Cohen, E.: Jacobus Henricus van't Hoff, Leipzig 1912.
 - Engler, C.: Vier Jahrzehnte chemischer Forschung unter besonderer Rücksicht auf Baden als Heimstätte der Chemie, in: **Festgabe (1892)**, S. 333.
 - Erlenmeyer, E.: Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig/Heidelberg 1867.
 - Fehling, H.v. (Hrsg.): Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. 1ff., Braunschweig 1871ff.
 - Frankland, E.: Sketches from the life of Edward Frankland, London 1901.
 - Gerhardt, Ch.: Traité de chimie organique, Tome 1-4, Paris 1853-1856.
 - Gmelin, L.: Handbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. 1-8, Heidelberg 1843-1870.
 - **Graebe (1913a)**.
 - Grimaux, E.: Lavoisier, Paris 1888.
 - Hoefer, F.: Histoire de la Chimie, 2 Bde., Paris 1866-1869.
 - Hollemann, A.F.: Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Ein Beitrag zur Lösung des Substitutionsproblems in aromatischen Verbindungen, Leipzig 1910.

- Kekulé, A: Lehrbuch der Organischen Chemie, Bd. 2, Erlangen 1866.
 - Kopp, H.: Geschichte der Chemie, Bd. 1-4, Braunschweig 1843-1847.
 - Ladenburg, A.: Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren, Braunschweig 1869.
 - Ladenburg, A.: Theorie der aromatischen Verbindungen, Braunschweig 1876.
 - Laurent, A.: Méthode de chimie, Paris 1854.
 - Loschmidt, J.: Konstitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung (= Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften) Nr. 190, Leipzig 1913).
 - Meyer, L.: Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik, 2. Aufl., Breslau 1872.
 - Naquet, A.: Principes de chimie fondée sur les théories modernes, Paris 1875.
 - Nordenskiöld, A.E. (Hrsg.): C.W. Scheele: Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen, Stockholm 1892.
 - Thomson, Th.: The History of Chemistry, 2 Bde., London 1830.
 - Wurtz, A.: Lecons de philosophie chimique, Paris 1864.
 - Wurtz, A.: Dictionnaire de chimie pure et appliquée, Bd. 1-3 und Supl., Paris 1870-1886.
- Zitate aus den vorstehend aufgeführten Werken lassen sich immer wieder in Graebes Chemiegeschichte finden.

47) Graebe (1920), S. 2.

48) Vgl. z.B. Graebe (1920), S. 311, wo lang und breit ausgeführt wird, daß Baeyers zentrische Benzolformel (Abb. 28) im Prinzip schon von Lothar Meyer vorweggenommen worden war.

49) C. Graebe an E. Fischer, Frankfurt 13.4.1919, Bancroft Library, diese Arbeit, Bd. 2, S. 517.

50) E. Fischer an C. Graebe, Berlin 15.4.1919, SSDM 1933-90/5, diese Arbeit, Bd. 2, S. 518. Die in diesem Zitat angesprochene Hoesch-Synthese, die im wesentlichen eine Modifikation der Gattermannschen Aldehyd-Synthese ist, besteht darin, daß man ein Phenol mit Acetonitril und Chlorwasserstoff kondensiert. Als Katalysatoren dienen Zinkchlorid und Aluminiumchlorid, als Lösungsmittel Ether oder Chlorbenzol.

51) Vgl. hierzu: K. Hoesch an C. Graebe, Brunnen 2.6.1919, SSDM 8769/2, diese Arbeit, Bd. 2, S. 611.

52) Verlagsvertrag zwischen der Verlagsbuchhandlung von Julius Springer in Berlin und Herrn Professor Kurt Hoesch in Brunnen, unterzeichnet Brunnen, den 18.8.1919 und Berlin, den 23.8.1919, Archiv des Springer-Verlages Heidelberg, Nr. 2601.

53) Zur Bewertung der Waldenschen Chemiegeschichte vgl. Weyer (1974a), S. 176-181. Zu Waldens nationalistischer Haltung vgl. auch Wirth (1983).

54) Eine reichhaltige Sammlung von verschiedenen zeitgenössischen Rezensionen besitzt das Archiv des Springer-Verlages in Heidelberg.

55) F. Mayer, in: Literaturbeilage der Frankfurter Zeitung Nr. 24, 1920.

- 56) A.J. Hopkins, in: Isis 4 (1922), S. 364.
- 57) Die früheste Monographie, die ausschließlich der Geschichte der organischen Chemie gewidmet war, war Carl Schorlemmers 1879 erschienenes Werk "The Rise and Development of Organic Chemistry", es folgte Edvard Hjelte 1916 publizierte "Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart", als dritte kam 1920 Carl Graebes "Geschichte der organischen Chemie" auf den Markt, und seit Paul Walden 1941 seine umfangreiche "Geschichte der organischen Chemie seit 1880" vorlegte, hat kein Chemehistoriker mehr den Versuch unternommen, die immer komplexer und vielschichtiger werdende Geschichte der organischen Chemie bis in unsere Tage nachzuzeichnen.

17.2. Der Erste Weltkrieg im Spiegel der Briefe von und an Graebe

- 58) C. Graebe an E. Fischer, Frankfurt 29.3.1915, Bancroft Library, diese Arbeit, Bd. 2, S. 514.
- 59) C. Graebe an C. Glaser, Frankfurt August 1914, SSDM 1976-29v (77), diese Arbeit, Bd. 2, S. 379.
- 60) Vgl. Böhme (1975), S. 47ff.
- 61) Es gibt mehrere Briefe von in Genf lebenden Deutschen, durch die Graebe erfuhr, mit welchem Mißtrauen die imperialistische Politik des Deutschen Reiches von seiten des Auslandes betrachtet wurde: "Uns Deutschen geht es nicht gut, wir werden von allen Seiten mißtrauisch gemieden, Sympathien existieren absolut keine mehr für alles was deutsch ist.", vgl. V. Bader an C. Graebe, Genf 10.12.1914, SSDM 8718.
- 62) F. Reverdin an C. Graebe, Genf 30.11.1914, SSDM 1933-107/5, diese Arbeit, Bd. 2, S. 569.
- 63) F. Ullmann an C. Graebe, Straßburg 28.1.1915, SSDM 1933-110/3, diese Arbeit, Bd. 2, S. 588.
- 64) F. Ullmann an C. Graebe, Straßburg 28.1.1915, SSDM 1933-110/3, diese Arbeit, Bd. 2, S. 588.
- 65) C. Graebe an C. Glaser, Frankfurt 25.2.1916, SSDM 1976-29v (78), diese Arbeit, Bd. 2, S. 380.
- 66) A. Spiegel an C. Duisberg, Darmstadt 18.12.1920, Firmenarchiv Bayer Leverkusen. Vgl. dazu auch das entsprechende Antwortschreiben: C. Duisberg an A. Spiegel, Leverkusen 21.12.1920, Firmenarchiv Bayer Leverkusen.
- 67) C. Graebe an C. Glaser, Frankfurt 3.6.1916, SSDM 1976-29v (79), diese Arbeit, Bd. 2, S. 380.
- 68) Vgl. diesbezüglich auch den Brief von P. Friedlaender an C. Graebe, Berlin 26.5.1918, SSDM 1933-84/6, aus dem hervorgeht, daß auch Friedlaender an "kriegschemischen Problemen" arbeitete: "Dass ich, nun seit 1 1/2 Jahren, bei Haber Gaschemie mache, werden Sie von Kertesz gehoert haben. Rein chemisch halte ich die Aufgaben für erledigt, denn ich glaube nicht, dass man noch neue brauchbare Substanzen, die besser wirken, als die bis-

herigen, wird finden koennen. Aber seit die Armee in den Geschmack der Sache gekommen ist, werden immer noch steigende Quantitäten angefordert, deren Beschaffung den Farbenfabriken nur mit Anspannung aller Kraefte moeglich ist, die Ueberdiess jetzt schon reducirt sind. Diese Fabrikationen zu dirigiren und controllieren ist jetzt meine Hauptaufgabe, die sehr viel Herumfahren mit sich bringt und rein physische Leistungen verlangt die mir anfangen unbequem zu werden. Dazu noch die Theilnahme an verschiedenen anderen kriegsschemischen Problemen (Benzinbeschaffung etc.) aber man freut sich doch, etwas mithelfen zu koennen."

- 69) F. Ullmann an C. Graebe, Charlottenburg 26.1.1916, SSDM 1933-110/6, diese Arbeit, Bd. 2, S. 591.
- 70) F. Ullmann an C. Graebe, Fuerth 29.12.1917, SSDM 1933-110/9, diese Arbeit, Bd. 2, S. 597.
- 71) Vgl. C. Graebe: Notizbücher, SSDM 1976-290. Da findet man z.B. unter Donnerstag, den 29.4.1920 die Eintragung: Albertine 76 Kilo, ich 64 Kilo. Ferner notierte Graebe, wenn er größere Mengen an Honig, Butter oder Kartoffeln hatte erwerben können.
- 72) F. Ullmann an C. Graebe, Fuerth 29.12.1917, SSDM 1933-110/9, diese Arbeit, Bd. 2, S. 596.
- 73) H. Hess an C. Graebe, Winterthur 18.1.1924, SSDM 1978-3/10 B (3. Vgl. auch F. Ullmann an C. Graebe, Charlottenburg 29.12.1917, SSDM 1933/110 (9, diese Arbeit, Bd. 2, S. 596.
- 74) Um der schlechten Versorgungslage zu entgehen, zog Graebe zeitweise sogar ernsthaft in Erwägung, die Großstadt Frankfurt zu verlassen, und in eine kleinere Stadt, wie z.B. Freiburg im Breisgau, zu ziehen, vgl. C. Graebe an C. Glaser, Frankfurt 7.9.1917, SSDM 1976-29v (82), diese Arbeit, Bd. 2, S. 385. Auch das zeigt, daß es der Familie Graebe damals zumindest finanziell noch nicht ganz schlecht ging.
- 75) C. Graebe an C. Glaser, St. Blasien 25.7.1917, SSDM 1976-29v (81), diese Arbeit, Bd. 2, S. 382.
- 76) C. Graebe an E. Fischer, St. Blasien 22.7.1917, Bancroft Library, diese Arbeit, Bd. 2, S. 515.
- 77) So heißt es in einem Brief von E. Pissulla an C. Graebe, Berlin 24.2.1917, SSDM 1978-3/12 B (1-3: "Wir hatten und haben große Lebensmittelnot, und wie die Kälte so arg war und keine Kohlen zu haben waren, weil keine Wagen und Pferde zum Abfahren da sind, da war es wohl sehr arg. Wir hatten wochenlang keine Kartoffeln; jetzt gibt es drei Pfd. die Woche, das andere gibt uns der Staat in Kohlrüben, so daß, wer nicht sehr reich ist, seit Wochen von Kohlrüben und Pferdemöhren leben muß."
- 78) C. Glaser an C. Graebe, Heidelberg 31.8.1919, SSDM 1976-29 J/9, diese Arbeit, Bd. 2, S. 387.
- 79) F. Ullmann an C. Graebe, Charlottenburg 25.2.1920, SSDM 1933-110 (16 + 14), diese Arbeit, Bd. 2, S. 604.

17.3. Die Inflation

- 80) F. Ullmann an C. Graebe, Charlottenburg 25.2.1920, SSDM 1933-110 (16 + 14), diese Arbeit, Bd. 2, S. 602.
- 81) F. Springer an F. Haber, Berlin 9.3.1920, Archiv des Springer-Verlages Heidelberg.
- 82) A. Weddige an C. Graebe, Münster 23.2.1926, SSDM 1978-3/20.
- 83) Vgl. Loi sur la Caisse de prévoyance et sur la limite d'age des Professeurs de l'Université vom 2.12.1899, BPU Genf Signatur Ac 497.
- 84) F. Ullmann an A. Pictet, Charlottenburg 26.6.1923, BPU Genf Ms. fr. 3454, fol. 179-180.
- 85) F. Kehrmann an A. Pictet, Lausanne 2.7.1923, BPU Genf Ms. fr. 3443, fol. 329.
- 86) F. Ullmann an C. Graebe, Charlottenburg 20.7.1923, SSDM 1933/110 (17, diese Arbeit, Bd. 2, S. 605.
- 87) So berichtete z.B. der ehemalige Graebe-Schüler Amé Pictet in seinen Lebenserinnerungen von folgender Begebenheit: "Je n'ai depuis lors revu Graebe qu'un instant, le 22 juin 1924. En me rendant au congrès de Copenhague, je me suis arrêté un jour à Francfort et suis allé sonner à sa porte. Madame Graebe m'a ouvert et m'a reconnu, mais non pas son mari. Mon nom ne lui a rien dit et il a fallu que je lui passe ma carte. A la fin cependant il se débrouille un peu, il me dit: "Je ne comprends pas que vous fussiez encore de la chimie organique, c'est une science finie", vgl. Pictet (1941), S. 74. Vgl. ebenso: H.O. Salkowski an A. Graebe, Münster 14.3.1926, SSDM 8813.
- 88) F. Ullmann an A. Pictet, Charlottenburg 28.10.1920, BPU Genf Ms. fr. 3454, fol. 175.
- 89) F. Kehrmann an A. Pictet, Lausanne 17.10.1920, BPU Genf Ms. fr. 3442, fol. 325. Graebes Gesundheitszustand und seine geistige Verfassung waren aber nicht gleichbleibend schlecht, und so konnte Kehrmann im Oktober 1922 berichten, daß Graebe zwar spürbar gealtert sei, aber dafür wieder einmal eine etwas klarere Phase erleben könne: "Dans l'attente du mandat de poste que vous m'avez annoncé et dont je vous remercie chaleureusement au nom du Comité, je vous donne réponse à votre question concernant la santé de M. Graebe. Je l'ai trouvé à Francfort énormément vieilli, courbé par l'age et se traînant péniblement d'une chaise à l'autre. D'autre part il a encore l'esprit tout à fait lucide, se rappelle des événements du passé avec une merveilleuse clarté et se plaint amèrement des restrictions, que Mad. Graebe et lui ont dû s'imposer, par suite de l'effondrement de leur fortune. Je suis extrêmement heureux d'avoir été à même de faire quelque chose pour lui venir en aide et je souhaite vivement, que son état de faiblesse physique s'améliore. J'ai pu lui envoyer déjà samedi passé la petite somme de Frs 200, ce qui fait en merks environ 120.000.", vgl. F. Kehrmann an A. Pictet, Lausanne 24.10.1922, BPU Genf, Ms. fr. 3442, fol. 327.

BIBLIOGRAPHIE

1. Verzeichnis sämtlicher Veröffentlichungen von Carl Graebe¹⁾

(Veröffentlichungen, in denen Graebe als Autor oder Co-Autor fungierte, werden in der nachfolgenden Bibliographie der in dieser Arbeit zitierten Literatur nicht noch einmal eigens aufgeführt)

1865

- 1) Graebe, C.: Ueber Methoxysalylsäure, in: Ann. 136 (1865a), S. 124-125.
- 2) Fuchs, C.W.C./Graebe, C.: Die Lava der Ätna-Eruption des Jahres 1865, in: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie (1865b), S. 711-715.

1866

- 3) Graebe, C.: Ueber Chinasäure, in: Ann. 138 (1866a), S. 197-204.
- 4) Graebe, C.: Untersuchungen über die Oxy Säuren der aromatischen Reihe, I. Ueber Methylsalicylsäure II. Verhalten der Oxybenzoesäure gegen Jod- und Chlorwasserstoff III. Ueber Anissäure, in: Ann. 139 (1866b), S. 134-149.
- 5) Graebe, C.: Verhalten des Anisols gegen Jodwasserstoff, in: Ann. 139 (1866c), S. 149-150.

1867

- 6) Graebe, C.: Ueber die Chinonreihe, in: Zs. f. Chem. N.F. 3 (1867a), S. 39-41.
- 7) Graebe, C.: Ueber eine neue Bildungsweise der Methylsalicylsäure, in: Ann. 142 (1867b), S. 327-330.
- 8) Graebe, C./Born, O.: Ueber Hydrophthalsäure, in: Ann. 142 (1867c), S. 330-345.
- 9) Graebe, C./Schultzen, O.: Ueber das Verhalten der aromatischen Säuren beim Durchgang durch den thierischen Organismus, in: Ann. 142 (1867d), S. 345-350.

1) Unvollständige und leider nicht fehlerfreie Zusammenstellungen der von Graebe publizierten Arbeiten finden sich in folgenden Werken: a) Graebe-Feier (1903), S. 44-55. b) Documents pour servir à l'histoire de l'Université de Genève 3 (1883), S. 36-38; 4 (1896), S. 113-117; 5 (1909), S. 31-34. c) Poggendorff III (1898), S. 539; IV (1904), S. 522-523; V (1926), S. 442; VI/2 (1937), S. 936. d) Decker (1911), S. 655-662.

- 10) Graebe, C./Schultzen, O.: Ueber Methoxybenzoesäure, in: Ann. 142 (1867e), S. 350-353.

1868

- 11) Graebe, C.: Ueber Naphtalin, in: Ber. 1 (1868a), S. 36-38.
- 12) Graebe, C./Liebmann, C.: Ueber Alizarin und Anthracen, in: Ber. 1 (1868b), S. 49-51.
- 13) Graebe, C./Liebmann, C.: Ueber Farbstoffe aus der Anthracengruppe, in: Ber. 1 (1868c), S. 104-106.
- 14) Graebe, C./Liebmann, C.: Ueber den Zusammenhang zwischen Molecular-constitution und Farbe bei organischen Verbindungen, in: Ber. 1 (1868d), S. 106-108.
- 15) Graebe, C./Liebmann, C.: Ueber Anthracenderivate, in: Ber. 1 (1868e), S. 186-189.
- 16) Graebe, C.: Ueber die Constitution des Naphtalins und der Naphtochinone, in: Zs. f. Chem. N.F. 4 (1868f), S. 114-118.
- 17) Graebe, C./Borgmann, E.: Ueber Toluchinon, in: Zs. f. Chem. N.F. 4 (1868g), S. 118-119.
- 18) Graebe, C.: Untersuchungen über die Chinongruppe, in: Ann. 146 (1868h), S. 1-65.
- 19) Graebe, C.: Ueber die s.g. Additionsproducte der aromatischen Verbindungen, in: Ann. 146 (1868i), S. 66-73.

1869

- 20) Graebe, C./Liebmann, C.: Ueber künstliche Bildung von Alizarin, in: Ber. 2 (1869a), S. 14.
- 21) Graebe, C./Liebmann, C.: Ueber künstliches Alizarin, in: Ber. 2 (1869b), S. 332-334.
- 22) Liebmann, C./Graebe, C.: Englisches Patent No. 3850 "Farbstoff" dattirt 18. December 1868, in: Ber. 2 (1869c), S. 505-506.
- 23) Graebe, C./Liebmann, C.: Ueber Anthracencarbonsäure, in: Ber. 2 (1869d), S. 678-679.
- 24) Graebe, C.: Ueber Naphtalin, in: Ann. 149 (1869e), S. 1-28.
- 25) Graebe, C.: Ueber Naphtalin. Habilitationsschrift mit Genehmigung der philosophischen Facultät der Universität zu Leipzig den 30. Januar 1869 Vormittags 11 Uhr im Collegium Juridicum öffentlich zu vertheidigen von Dr. Carl Graebe, Berlin (1869f).

1870

- 26) Graebe, C./Caro, H.: Ueber Acridin, in: Ber. 3 (1870a), S. 746-747.
- 27) Graebe, C./Liebermann, C.: Ueber die hoch siedenden Destillationsproducte des Steinkohlentheers I. Ueber Chrysen (C. Liebermann), in: Ber. 3 (1870b), S. 152-154 II. Ueber Pyren (C. Graebe), in: Ber. 3 (1870b), S. 742-746.
- 28) Graebe, C./Liebermann, C.: Ueber Anthrachinon, in: Ber. 3 (1870c), S. 634-636.
- 29) Graebe, C./Liebermann, C.: Ueber Alizarin und Purpurin, in: Ber. 3, (1870d), S. 636-637.
- 30) Caro, H./Graebe, C./Liebermann, C.: Ueber Fabrikation von künstlichem Alizarin (Englisches Patent vom 25. Juni 1869), in: Ber. 3 (1870e), S. 359-360.
- 31) Graebe, C./Ludwig, E.: Über einige Naphtalinderivate, die sich den Chinonen anreihen, in: Sitzungsber. d. math.-naturwiss. Classe d. kaiserl. Akademie d. Wissensch., Bd. 61, Abth. II, Wien (1870f), S. 267-287.
- 32) Graebe, C./Liebermann, C.: Ueber Anthracen und Alizarin, in: Ann. Supl.-Bd. 7 (1870g), S. 257-322.

1871

- 33) Graebe, C.: Ueber eine neue Klasse von Alkoholen, in: Ber. 4 (1871a), S. 34-35.
- 34) Graebe, C.: Ueber die Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen, in: Ber. 4 (1871b), S. 501-504.
- 35) Graebe, C./Caro, H.: Ueber Acridin, in: Ann. 158 (1871c), S. 265-281.
- 36) Graebe, C./Borgmann, E.: Notiz über Eugenol und Bimethoxybenzoesäure, in: Ann. 158 (1871d), S. 282-284.
- 37) Graebe, C.: Ueber Pyren, in: Ann. 158 (1871e), S. 285-299.
- 38) Graebe, C./Liebermann, C.: Ueber Anthracenderivate, in: Ann. 160 (1871f), S. 121-145.
- 39) Graebe, C.: Alizarin, in: Fehling, H.v. (Hrsg.): Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. 1, Braunschweig (1871g), S. 235-237.
- 40) Graebe, C.: Anthracen, in: Fehling, H.v. (Hrsg.): Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. 1, Braunschweig (1871h), S. 650-653.
- 41) Graebe, C.: Anthrachinon, in: Fehling, H.v. (Hrsg.): Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. 1, Braunschweig (1871i), S. 653-655.

1872

- 42) Graebe, C./Glaser, C.: Ueber Carbazol, in: Ber. 5 (1872a), S. 12-15.
- 43) Graebe, C.: Ueber die Dampfdichten einiger hochsiedender, organischer Verbindungen, in: Ber. 5 (1872b), S. 15-17.
- 44) Graebe, C.: Ueber Synthesen des Carbazols, in: Ber. 5 (1872c), S. 376-378.
- 45) Graebe, C.: Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Additionsprodukte, in: Ber. 5 (1872d), S. 677-681.
- 46) Graebe, C.: Ueber einen neuen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, in: Ber. 5 (1872e), S. 861-863.
- 47) Graebe, C.: Zur Abwehr, in: Ber. 5 (1872f), S. 968-969.
- 48) Graebe, C./Glaser, C.: Ueber Carbazol, in: Ann. 163 (1872g), S. 343-360.
- 49) Graebe, C.: Ueber die Dampfdichten einiger hochsiedender aromatischer Verbindungen, in: Ann. 163 (1872h), S. 361-368.

1873

- 50) Graebe, C.: Ueber das Verhalten der Chinone beim Erhitzen mit Natronkalk, in: Ber. 6 (1873a), S. 63-66.
- 51) Graebe, C.: Ueber Synthese des Phenanthrens, in: Ber. 6 (1873b), S. 125-127.
- 52) Graebe, C.: Ueber Synthese des Carbazols, in: Ann. 167 (1873c), S. 125-130.
- 53) Graebe, C.: Ueber Phenanthren, in: Ann. 167 (1873d), S. 131-166.

1874

- 54) Graebe, C.: Ueber Synthese des Phenanthrens aus Toluol, in: Ber. 7 (1874a), S. 48-49.
- 55) Graebe, C.: Ueber das Verhalten des Methylidiphenylamins gegen Hitze, in: Ber. 7 (1874b), S. 49-50.
- 56) Graebe, C.: Ueber Diphenylensulfid und Diphenylendisulfid, in: Ber. 7 (1874c), S. 50-52.
- 57) Graebe, C.: Ueber eine neue Bildungsweise des Diphenylenoxyds, in: Ber. 7 (1874d), S. 396-398.
- 58) Graebe, C.: Ueber Chrysochinon, in: Ber. 7 (1874e), S. 782-786.

- 59) Graebe, C.: Ueber die Reduction einiger aromatischer Ketone durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in: Ber. 7 (1874f), S. 1623-1628.
- 60) Graebe, C.: Ueber die Siedepunktdifferenz zwischen Diphenyl- und Diphenylenverbindungen, in: Ber. 7 (1874g), S. 1629.
- 61) Graebe, C.: Ueber einige Diphenylbildungen innerhalb des Moleculs, in: Ann. 174 (1874h), S. 177-199.

1875

- 62) Graebe, C.: Ueber die Reduction einiger aromatischer Verbindungen durch Jodwasserstoff und Phosphor, in: Ber. 8 (1875a), S. 1054-1056.
- 63) Graebe, C.: Ueber Diphenylendisulfid, in: Ann. 179 (1875b), S. 178-183.
- 64) Graebe, C./Caro, H.: Ueber Rosolsäure, in: Ann. 179 (1875c), S. 184-203.
- 65) Graebe, C.: Chinon, in: Fehling, H.v. (Hrsg.): Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. 2, Braunschweig (1875d), S. 556-573.
- 66) Graebe, C.: Chinone (Hydrochinone, Chinhydrone), in: Fehling, H.v. (Hrsg.): Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. 2, Braunschweig (1875e), S. 573-575.

1876

- 67) Graebe, C./Liebermann, C.: Das künstliche Alizarin. Besonderer Abdruck aus dem "Amtlichen Berichte über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873", Bd. 3, Abthlg. I.2., Braunschweig 1876.

1878

- 68) Graebe, C.: Ueber Alizarinblau, in: Ber. 11 (1878a), S. 1646-1648.
- 69) Caro, H./Graebe, C.: Ueber Rosolsäure und Rosanilin, in: Ber. 11 (1878b), S. 1116-1123.
- 70) Caro, H./Graebe, C.: Zur Kenntniss der Rosolsäuren, in: Ber. 11 (1878c), S. 1348-1351.

1879

- 71) Graebe, C./Knecht, W.: Ueber ein neues Carbazol aus dem Steinkohlen-theer, in: Ber. 12 (1879a), S. 341-343.
- 72) Graebe, C.: Ueber Alizarinsulfosäure, in: Ber. 12 (1879b), S. 571-574.
- 73) Graebe, C./Bungener, H.: Ueber eine Synthese des Chrysens, in Ber. 12 (1879c), S. 1078-1079.

- 74) Graebe, C./Bungener, H.: Ueber eine neue Synthese des Desoxybenzoins, in: Ber. 12 (1879d), S. 1079-1080.
- 75) Graebe, C.: Ueber die Constitution des Alizarinblaus, in: Ber. 12 (1879e), S. 1416-1418.
- 76) Graebe, C.: Ueber das Vorkommen von Paraleukanilin in der Fuchsin-schmelze, in: Ber. 12 (1879f), S. 2241-2242.
- 77) Graebe, C./Knecht, W.: Synthese des Phenylnaphtylcarbazols, in: Ber. 12 (1879g), S. 2242-2243.
- 78) Graebe, C./Liebermann, C.: L'alizarine artificielle, in: Moniteur Scientifique 21 (1879h) (=3. Sér., 9), S. 394-428.

1880

- 79) Graebe, C./Caro, H.: Ueber Acridin, in: Ber. 13 (1880a), S. 99-103.
- 80) Brunck, H./Graebe, C.: Ueber die Einwirkung von Aetznatron auf Guss-eisen, in: Ber. 13 (1880b), S. 725-726.
- 81) Graebe, C./Menschling, C.: Ueber Diphensäureanhydrid, in: Ber. 13 (1880c), S. 1302-1305.
- 82) Graebe, C.: Ueber die Reaktionsfähigkeit der Naphtole, in: Ber. 13 (1880d), S. 1849-1851.
- 83) Graebe, C.: Ueber Alizarinblau, in: Ann. 201 (1880e), S. 333-354.
- 84) Graebe, C./Knecht, W.: Ueber Phenylnaphtylcarbazol, in: Ann. 202 (1880f), S. 1-19.
- 85) Graebe, C.: Ueber Carbazol, in: Ann. 202 (1880g), S. 19-31

1881

- 86) Graebe, C.: Ueber Picen, Ber. 14 (1881a), S. 175-178.
- 87) Graebe, C.: Ueber Aether des Naphtalins, I. α - und β -Dinaphtylenoxyd (W. Knecht/J. Unzeitig) II. Ueber α - und β -Naphtylenphenylenoxyd (J.v. Arx) III. Ueber Naphtyläther (C. Graebe), in: Ann. 209 (1881b), S. 132-151.

1882

- 88) Graebe, C./Schmalzigaug, H.: Ueber Diphtalyl, in: Ber. 15 (1882a), S. 1673-1675.
- 89) Graebe, C./Ebrard, R.: Ueber Euxanthon, in: Ber. 15 (1882b), S. 1675-1680.

- 90) Graebe, C./Mann, W.: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzol, in: Ber. 15 (1882c), S. 1683-1684.
- 91) Brunck, H./Graebe, C.: Ueber lösliches Alizarinblau, in: Ber. 15 (1882d), S. 1783-1786.
- 92) Graebe, C./Guye, P.: Déterminations de la quantité de substances organiques contenues dans les eaux du Rhône, in: Arch. Sci. Phys. Nat., 3. Pér., 7 (1882e), S. 144-146.

1883

- 93) Graebe, C.: Ueber die Aether der Phtalsäure, in: Ber. 16 (1883a), S. 860-862.
- 94) Graebe, C.: Ueber eine mit dem Euxanthon isomere Verbindung, in: Ber. 16 (1883b), S. 862-864.
- 95) Graebe, C.: Ueber Acridin, in: Ber. 16 (1883c), S. 2828-2832.
- 96) Graebe, C./Guye, P.: Ueber Hydrüre des Naphtalins, in: Ber. 16 (1883d), S. 3028-3032.

1884

- 97) Graebe, C.: Synthese des Anthrachinolins, in: Ber. 17 (1884a), S. 170-171.
- 98) Graebe, C./Drews, A.: Ueber Dinitro- β -naphtol, in: Ber. 17 (1884b), S. 1170-1172.
- 99) Graebe, C./Pictet, A.: Ueber Methylphtalimid, in: Ber. 17 (1884c), S. 1173-1175.
- 100) Graebe, C./Zschokke, B.: Ueber Thiophtalsäureanhydrid, in: Ber. 17 (1884d), S. 1175-1177.
- 101) Graebe, C.: Ueber den Nachweis des Stickstoffs in organischen Verbindungen, in: Ber. 17 (1884e), S. 1178.
- 102) Graebe, C.: Ueber pyrogene Bildung des Acridins, in: Ber. 17 (1884f), S. 1370-1371.
- 103) Graebe, C.: Ueber Reduktion von Phtalimid und Phtalid, in: Ber. 17 (1884g), S. 2598-2600.
- 104) Graebe, C./Guye, P.: Ueber eine neue Bildungsweise des Diphtalyls, in: Ber. 17 (1884h), S. 2851-2852.

1885

- 105) Graebe, C.: Ueber β -Sulfophtalsäure, in: Ber. 18 (1885a), S. 1126-1130.
- 106) Graebe, C.: Ueber Phtalimidin, i: Ber. 18 (1885b), S. 1408.
- 107) Graebe, C./Schmalzigaug, H.: Ueber Diphtalyl, in: Ann. 228 (1885c), S. 126-140.

1886

- 108) Graebe, C./Feer, A.: Ueber die Euxanthongruppe, in: Ber. 19 (1886a), S. 2607-2614.
- 109) Graebe, C./Guye, P.: Ueber Diphtalylbildung, in: Ann. 233 (1886b), S. 241-248.
- 110) Graebe, C./Schudel, B.: Sur l'auramine, in: Arch. Sci. Phys. Nat., 3. Pér., 15 (1886e), S. 191-192.
- 111) Graebe, C./Guye, P.: Diphtalyle et dérivés du diphtalyle, in: Arch. Sci. Phys. Nat., 3. Pér., 15 (1886c), S. 289-290.
- 112) Graebe, C./Schudel, B.: Action du chlorure de nitrosyle sur l'amylène, in: Arch. Sci. Phys. Nat., 3. Pér., 15 (1886d), S. 291.
- 113) Graebe, C./Feer, A.: Sur la constitution de l'euxanthone, in: Arch. Sci. Phys. Nat., 3. Pér., 16 (1886f), S. 221-223.
- 114) Graebe, C./Juillard, P.: Sur l'acide diphtalylique, in: Arch. Sci. Phys. Nat., 3. Pér., 16 (1886g), S. 223-225.
- 115) Graebe, C./Racine, S.: L'acide aldéhydrophtalique, in: Arch. Sci. Phys. Nat., 3. Pér., 16 (1886h), S. 225-226.
- 116) Graebe, C./Rée, A.: Some Compounds obtained by the Aid of β -Sulpho-phthalic Acid, in: J. Chem. Soc. London (Transactions) 49 (1886i), S. 522-532.

1887

- 117) Graebe, C.: Ueber Acenaphten, in: Ber. 20 (1887a), S. 657-659.
- 118) Graebe, C./Aubin, C.: Ueber innere Condensation der Diphensäure und der Orthodiphenylcarbonsäure, in: Ber. 20 (1887b), S. 845-848.
- 119) Graebe, C.: Ueber die Formel der Diphensäure, in: Ber. 20 (1887c), S. 848-850.
- 120) Graebe, C.: Berichtigung in Betreff der Mittheilung Über Acenaphten, in: Ber. 20 (1887d), S. 1220.

- 121) Graebe, C.: Ueber Auramin, in: Ber. 20 (1887e), S. 3260-3268.
- 122) Bohn, R./Graebe, C.: Ueber Galloflavin, in: Ber. 20 (1887f), S. 2327-2331.
- 123) Graebe, C.: Ueber Tetrachlorphthalsäure, in: Ann. 238 (1887g), S. 318-338.
- 124) Graebe, C.: Ueber die Siedepunkte des Diphenylamins und seiner Homologen, in: Ann. 238 (1887h), S. 362-363.
- 125) Graebe, C./Juillard, P.: Ueber Diphtalylsäure, in: Ann. 242 (1887i), S. 214-257.
- 126) Graebe, C./Rée, A.: sur quelques composés obtenus au moyen de l'acide β -phthalique sulfoconjuguée, in: Moniteur Scientifique 29 (1887j) (= 4. Sér., 1), S. 58-66.
- 127) Graebe, C.: Rapport sur l'auramine, in: Moniteur Scientifique 29 (1887k) (= 4. Sér., 1), S. 600-602.

1888

- 128) Graebe, C.: Ueber Phenylsalicylsäure und Diphenylenketonoxyd, in: Ber. 21 (1888a), S. 501-504.
- 129) Graebe, C./Juillard, P.: Ueber Benzilorthocarbonsäure, in: Ber. 21 (1888b), S. 2003-2005.
- 130) Graebe, C./Aubin, C.: Ueber Diphenylsäureanhydrid und über o-Diphenylenketoncarbonsäure, in: Ann. 247 (1888c), S. 257-288.
- 131) Graebe, C.: Ueber Phthalimidin, in: Ann. 247 (1888d), S. 288-301.
- 132) Graebe, C./Pictet, A.: Ueber substituirte Phthalimidine, in: Ann. 247 (1888e), S. 302-306.

1889

- 133) Graebe, C.: Synthese des Euxanthons, in: Ber. 22 (1889a), S. 1405-1406.
- 134) Graebe, C.: Ueber die Euxanthongruppe, in: Ann. 254 (1889b), S. 265-303.

1890

- 135) Graebe, C.: Ueber Benzilorthocarbonsäure, in: Ber. 23 (1890a), S. 1344-1349.
- 136) Graebe, C.: Ueber Bildung von Chinalizarin aus Alizarin, in: Ber. 23 (1890b), S. 3739-3740.

1891

- 137) Graebe, C./Eichengrün, A.: Ueber Oxyketonfarbstoffe und ein neues Dioxyxanthon, in: Ber. 24 (1891a), S. 967-970.
- 138) Graebe, C./Landriset, A.: Einwirkung von Cyankalium auf Phtalaldehyd-säure, in: Ber. 24 (1891b), S. 2296-2297.
- 139) Graebe, C./Philips, A.: Ueber Oxydation des Alizarin grüns und des Alizarinindigblaues, in: Ber. 24 (1891c), S. 2297-2299.
- 140) Graebe, C./Schultess, O.: Ueber Thioxanthon, in: Ann. 263 (1891d), S. 1-15.
- 141) Graebe, C.: Ueber Chloranil, in: Ann. 263 (1891e), S. 16-31.
- 142) Graebe, C./Weltner, L.: Ueber Bromanil, in: Ann. 263 (1891f), S. 31-38.

1892

- 143) Graebe, C./Gfeller, E.: Ueber Oxydation des Acenaphtens, in: Ber. 25 (1892a), S. 652-657.
- 144) Graebe, C./Lagodzinski, K.: Ueber Phenylantranilsäure und Acridon, in: Ber. 25 (1892b), S. 1733-1736.
- 145) Graebe, C.: Ueber einen rothen Kohlenwasserstoff, Dibiphenylenäthen, in: Ber. 25 (1892c), S. 3146-3149.
- 146) Graebe, C./Eichengrün, A.: Ueber Oxyketonfarbstoffe, in: Ann. 269 (1892d), S. 295-317.
- 147) Graebe, C./Eichengrün, A.: Verhalten der aromatischen Oxyketone gegen Schwefelsäure und Ammoniak, in: Ann. 269 (1892e), S. 318-323.
- 148) Graebe, C./Eichengrün, A.: Notiz über Einwirkung der Hitze auf Salicyl-säure, in: Ann. 269 (1892f), S. 323-325.

1893

- 149) Graebe, C./Bossel, F.: Ueber Oxydation der Naphtalsäure, in: Ber. 26 (1893a), S. 1797-1799.
- 150) Graebe, C.: Ueber die Farbe des Acenaphtylens, in: Ber. 26 (1893b), S. 2354-2355.
- 151) Graebe, C./Gfeller, E.: Ueber sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens, in: Ann. 276 (1893c), S. 1-20.
- 152) Graebe, C./Philips, A.: Ueber Oxyderivate des Anthrachinolinchinons, in: Ann. 276 (1893d), S. 21-35.

- 153) Graebe, C./Lagodzinski, K.: Ueber Acridon, in: Ann. 276 (1893e), S. 35-53.
- 154) Graebe, C.: Ueber Darstellung der o-Chlor- und o-Brombenzoesäure, in: Ann. 276 (1893f), S. 54-57.
- 155) Graebe, C./Wander, C.A.: Ueber Phenanthridon, in: Ann. 276 (1893g), S. 245-253.
- 156) Graebe, C.: Guide pratique pour l'analyse quantitative, Genève/Paris (1893h).

1894

- 157) Graebe, C.: Ueber Chrysen und Chrysofluoren, in: Ber. 27 (1894a), S. 952-955.
- 158) Graebe, C.: Ueber Nomenclatur ringförmiger Naphtalinderivate, in: Ber. 27 (1894b), S. 3066-3068.
- 159) Graebe, C./Ullmann, F.: Darstellung von o-Aminobenzophenon und Synthese von Acridon, in: Ber. 27 (1894c), S. 3483-3484.
- 160) Graebe, C./Rateanu, A.S.: Ueber Umwandlung von Fluoren in o-Aminobiphenyl, in: Ann. 279 (1894d), S. 257-267.
- 161) Graebe, C.: Ueber Methylacridone und Methylacridine, in: Ann. 279 (1894e), S. 268-270.
- 162) Graebe, C./Levy, S.: Ueber Condensation von Toluchinon und Acetessigäther, I. Theoretischer Theil (C. Graebe) II. Experimenteller Theil (S. Levy), in: Ann. 283 (1894f), S. 245-268.

1895

- 163) Graebe, C.: Ueber die Constitution des Fluoresceins, in: Ber. 28 (1895a), S. 28-31.
- 164) Graebe, C./Schestakow, P.: Ueber Biphenylmethylolid (Lacton der o-Oxydiphenyl-o-carbonsäure), in: Ann. 284 (1895b), S. 306-324.

1896

- 165) Graebe, C./Ullmann, F.: Ueber eine neue Darstellungsweise des o-Oxybenzophenons, in: Ber. 29 (1896a), S. 824-825.
- 166) Graebe, C.: Ueber Synthese des Chrysoketons (Naphtofluorenon) und Constitution des Chrysens, in: Ber. 29 (1896b), S. 826-828.
- 167) Graebe, C./Ullmann, F.: Ueber Bildung von Biphenylenoxyd aus Phenyläther, in: Ber. 29 (1896c), S. 1876-1877.

- 168) Graebe, C.: Ueber die Frage, ob die Phtalsäure in zwei Modificationen existirt, in: Ber. 29 (1896d), S. 2802-2807.
- 169) Graebe, C./Jequier, J.: Ueber Acenaphtenon, in: Ann. 290 (1896e), S. 195-204.
- 170) Graebe, C./Jequier, J.: Notiz über Acenaphtenglycol, in: Ann. 290 (1896f), S. 205-206.
- 171) Graebe, C./Bossel, F.: Ueber Phenylglyoxyldicarbonsäure, in: Ann. 290 (1896g), S. 206-216.
- 172) Graebe, C./Leonhardt, M.: Ueber Hemimellithsäure, in: Ann. 290 (1896h), S. 217-238.
- 173) Graebe, C./Mantz, B.v.: Ueber Einwirkung von Brom, Chlor und Schwefel auf Fluoren, in: Ann. 290 (1896i), S. 238-246.
- 174) Graebe, C./Stindt, H.: Ueber Dibiphenylenäthen und Dibiphenyläthan, in: Ann. 291 (1896j), S. 1-8.
- 175) Graebe, C./Ullmann, F.: Ueber o-Aminobenzophenon, in: Ann. 291 (1896k), S. 8-16.
- 176) Graebe, C./Ullmann, F.: Ueber eine neue Carbazolsynthese, in: Ann. 291 (1896l), S. 16-17.

1897

- 177) Graebe, C./Blumenfeld, S.: Ueber einige 1-Derivate des Anthrachinons und Anthracens, in: Ber. 30 (1897), S. 1115-1119.

1898

- 178) Graebe, C./Trümpy, F.: Ueber Phtalonsäure (Phenäthylonsäure-methylsäure-1,2), in: Ber. 31 (1898a), S. 369-375.
- 179) Graebe, C./Trümpy, F.: Ueber Homophtalsäure (Phenäthylsäure-methylsäure-1,2), in: Ber. 31 (1898b), S. 375-377.
- 180) Graebe, C.: Ueber Benzoingelb, in: Ber. 31 (1898c), S. 2975-2979.
- 181) Graebe, C.: Ueber Arbeiten mit Schwefelwasserstoff, in: Ber. 31 (1898d), S. 2981-2982.

1899

- 182) Graebe, C.: Ueber Imine des Benzophenons und über die Constitution des Auramins, in: Ber. 32 (1899a), S. 1678-1683.
- 183) Graebe, C./Keller, F.: Ueber Orthoderivate des Benzophenonphenylimins, in: Ber. 32 (1899b), S. 1683-1688.

- 184) Graebe, C./Rüder, F.: Ueber das Oxim und das Phenylhydrazon des Xanthons, in: Ber. 32 (1899c), S. 1688-1690.
- 185) Graebe, C./Buenzod, J.: Ueber Anilinsalze der Phtalsäuren, in: Ber. 32 (1899d), S. 1991-1995.
- 186) Graebe, C.: Ueber Umlagerung von 1,8- und von 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole, in: Ber. 32 (1899e), S. 2876-2880.
- 187) Graebe, C.: La constitution des hydrocarbures colorés, in: Revue générale de chimie pure et appliquée 1 (1899f), S. 11-15.

1900

- 188) Graebe, C.: Ueber die Constitution der Chrysensäure, in: Ber. 33 (1900a), S. 680-681.
- 189) Graebe, C.: Ueber die technische Dichlorphtalsäure, in: Ber. 33 (1900b), S. 2019-2023.
- 190) Graebe, C./Gourevitz, S.: Ueber die 3,6-Dichlorphtalsäure, in: Ber. 33 (1900c), S. 2023-2026.
- 191) Graebe, C.: Ueber Esterbildung in der Phtalsäuregruppe, in: Ber. 33 (1900d), S. 2026-2028.
- 192) Graebe, C.: Ueber Euxanthinsäure, in: Ber. 33 (1900e), S. 3360-3362.
- 193) Graebe, C./Hönigsberger, F.: Ueber Oxydationsproducte des Chrysens, in: Ann. 311 (1900f), S. 257-275.

1901

- 194) Graebe, C.: Ueber Darstellung von Chlor aus Natriumchlorat und über Gewinnung von Phosphortrichlord, in: Ber. 34 (1901a), S. 645-652.
- 195) Graebe, C.: Ueber eine directe Bildungsweise aromatischer Amine aus den Kohlenwasserstoffen, in: Ber. 34 (1901b), S. 1778-1781.
- 196) Graebe, C./Rostowzew, S.: Ueber 3,4,6-Trichlorphtalsäure, in: Ber. 34 (1901c), S. 2107-2113.
- 197) Graebe, C./Aders, R.H./Heyer, J.: Ueber Euxanthinsäure, in: Ann. 318 (1901d), S. 345-365.
- 198) Graebe, C./Aders, R.H.: Ueber Methylierung von Euxanthon und Alizarin mittelst Dimethylsulfat, in: Ann. 318 (1901e), S. 365-370.
- 199) Graebe, C.: Guide pratique pour l'analyse quantitative, 2. Aufl., Genève/Berlin/Paris (1901f).

1902

- 200) Graebe, C.: Ueber Darstellung von Chlor mittels Übermangansaurer Salze, in: Ber. 35 (1902a), S. 43-45.
- 201) Graebe, C.: Ueber die Stereochemie des Benzols, in: Ber. 35 (1902b), S. 526-531.
- 202) Graebe, C.: Ueber die Constitution des Auramins und über die Salze des Phenyliminobenzophenons, in: Ber. 25 (1902c), S. 2615-2621.
- 203) Graebe, C./Gnehm jun., R.: Ueber Chrysodiphensäure (2-Phenylnaphtalin-1.2¹-dicarbonsäure), in: Ber. 35 (1902d), S. 2744-2746.
- 204) Graebe, C./Rostovzeff, S.: Ueber die Hofmann'sche Reaction (Ueberführung der Amide in Amine), in: Ber. 35 (1902e), S. 2747-2752.
- 205) Graebe, C.: Ueber die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite, in: Ber. 35 (1902f), S. 2753-2756.

1903

- 206) Graebe, C.: Ueber die Constitution der Ellagsäure, in: Ber. 36 (1903a), S. 212-215.
- 207) Graebe, C./Martz, E.: Ueber Synthese der Syringasäure und über Methylgallussäure, in: Ber. 36 (1903b), S. 215-217.
- 208) Graebe, C.: Ueber Methylgallussäure, in: Ber. 36 (1903c), S. 660.
- 209) Graebe, C./Martz, E.: Ueber Synthese der Sinapinsäure, in: Ber. 36 (1903d), S. 1031-1033.
- 210) Graebe, C.: Ueber die Constitution der Derivate des Acenaphtens und der Naphtalsäure, in: Ann. 327 (1903e), S. 77-103.

1904

- 211) Graebe, C.: Ueber die Bildung von Phenanthren aus Fluoren, in: Ber. 37 (1904a), S. 4145-4146.
- 212) Graebe, C./Gnehm jun., R.: Ueber Chrysodiphensäure, in: Ann. 335 (1904b), S. 113-121.
- 213) Graebe, C.: Ueber Derivate des Chrysens, in: Ann. 335 (1904c), S. 122-138.
- 214) Graebe, C.: Ueber die Umwandlung der Nitronaphtaline in Nitrosoderivate des Naphtols, in: Ann. 335 (1904d), S. 139-144.
- 215) Graebe, C./Oeser, A.: Ueber 4,5- und 4,8-Nitrosnitro-1-naphtol, in: Ann. 335 (1904e), S. 145-156.

1905

- 216) Graebe, C.: Ueber Alizarin-dimethyläther, in: Ber. 38 (1905a), S. 152-153.
- 217) Graebe, C.: Ueber die Bildung aromatischer Methoxysäuren und von Anisol, in: Ann. 340 (1905b), S. 204-212.
- 218) Graebe, C./Martz, E.: Ueber die Methyläthersäuren von Hydrochinon-carbonsäure, Protocatechusäure und Gallussäure, in: Ann. 340 (1905c), S. 213-221.
- 219) Graebe, C./Suter, M.: Ueber Umwandlung der Trimethylgallussäure und der Trimethylpyrogallolcarbonsäure in Derivate des Pyrogalloltrimethyläthers, in Antiarol und in Hexamethoxybiphenyle, in: Ann. 340 (1905d), S. 222-231.
- 220) Graebe, C./Hess, H.: Ueber 1,3-Pyrogalloldimethyläther und über 2,6-Dimethoxychinon, in: Ann. 340 (1905e), S. 232-243.
- 221) Graebe, C.: Ueber Esterbildung mittelst Dimethylsulfat, in: Ann. 340 (1905f), S. 244-249.
- 222) Graebe, C.: Ueber Naphtoylbenzoesäure, in: Ann. 340 (1905g), S. 249-259.
- 223) Graebe, C./Peter, W.: Ueber Tetrachlor- und Dichlornaphtoylbenzoesäure, in: Ann. 340 (1905h), S. 259-266.
- 224) Graebe, C.: Ansprache zum 70. Geburtstag von Adolf von Baeyer, in: Vorfeier des siebenzigsten Geburtstages von Geheimrat A.v. Baeyer am 2. Oktober 1905, Reden und Adressen, München (1905i), S. 3-15.

1906

- 225) Graebe, C./Kraft, H.: Ueber Oxydationsschmelzen, in: Ber. 39 (1906a), S. 794-802.
- 226) Graebe, C./Kraft, H.: Ueber das Verhalten der Sulfonsäuren in der Oxydationsschmelze, in: Ber. 39 (1906b), S. 2507-2514.
- 227) Graebe, C.: Ueber Methylierung der Oxyanthrachinone, in: Ann. 349 (1906c), S. 201-207.
- 228) Graebe, C./Thode, C.: Aether des Alizarins, Oxyanthrarufins und Oxychrysazins, in: Ann. 349 (1906d), S. 207-222.
- 229) Graebe, C./Bernhard, H.: Methyläther des 2- und 1-Oxyanthrachinons, des Anthrapurpurins, des Purpurins und des Xanthopurpurins, in: Ann. 349 (1906e), S. 222-231.

1907

- 230) Graebe, C.: Die Entwicklung der organischen Chemie, in: Ber. 40 (1907), S. 4638-4644.

1908

- 231) Graebe, C.: Nachruf auf Marcelin Berthelot, in: Ber. 41 (1908), S. 4805-4872.

1911

- 232) Graebe, C.: Über die Darstellung von Ballongas, in: Denkschrift der ersten Internationalen Luftschiffahrt-Ausstellung (Ila) zu Frankfurt a.M., Bd. 2, Berlin 1911, S. 119-135.

1913

- 233) Graebe, C.: Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie, in: J. prakt. Chem. 87 (1913a), S. 145-208.
- 234) Graebe, C.: Amedeo Avogadro, zur Hundertjahrfeier seiner Theorie, in: Jahresber. d. Physikal. Vereins zu Frankfurt/M. f.d. Rechnungsjahr 1911-1912, Frankfurt (1913b), S. 67-68.

1914

- 235) Graebe, C.: Über Darstellung von Purpurogallin, in: Ber. 47 (1914), S. 337-338.

1915

- 236) Graebe, C.: Zum 80. Geburtstag von Adolf v. Baeyer, in: Zs. f. angew. Chem. 28 (1915), S. 433-437.

1916

- 237) Graebe, C.: Über die von August Kekulé vor 50 Jahren aufgestellte Theorie der aromatischen Verbindungen, in: Jahresber. d. Physikal. Vereins zu Frankfurt/M. f.d. Rechnungsjahre 1914-1916, Frankfurt 1916, S. 99-100

1917

- 238) Graebe, C.: Zur Erinnerung an Adolf v. Baeyer, in: Frankfurter Zeitung und Handelsblatt (Erstes Morgenblatt), Jg. 62 (1917), Nr. 258 vom 18.9.1917, S. 1-2.

1920 ·

- 239) Graebe, C.: Geschichte der organischen Chemie, Bd. 1, Berlin 1920;
(Reprint: Berlin/Heidelberg/New York 1972).

Anmerkung: In den "Compte Rendu des Séances de la Société de Chimie de Genève" (Supplément aux Arch. Sci. Phys. Nat.) findet man außerdem etliche Kurzberichte über Referate, die Graebe seinerzeit in der Genfer Chemischen Gesellschaft gehalten hat. Da diese Referate inhaltlich nicht immer deckungsgleich sind mit dem, was Graebe schließlich auch veröffentlichte, sind die "Compte Rendu" für den Chemiehistoriker eine wichtige zusätzliche Quelle.

2. Verzeichnis der benutzten Literatur

Albert, A.: The Acridines, London 1951.

Allgemeine Deutsche Biographie (ADB): Hrsg. durch die Historische Commission bei der Königl. Akademie der Wissenschaften. Bd. 1-55, Leipzig 1875-1910.

Anderson, Th.: Ueber Anthracen oder Paranaftalin und einige Zersetzungsproducte desselben, in: Ann. 122 (1862), S. 294-308.

[**Anonym**]: Die Entwicklung der Alizarinfabrikation, in: Chemiker-Ztg. 3 (1879), S. 329-330; S. 345-347; S. 361-362; S. 377-378; S. 393-394.

[**Anonym**]: Carl Graebe +, in: Zs. f. angew. Chem. 40 (1927), S. 217-218.

Ansclütz, R.: August Kekulé, 2 Bde., Berlin 1929.

Arendt, R.: Internationaler Kongress in Genf zur Reform der chemischen Nomenklatur, in: Chem. Centralbl. 63 (1892), Bd. 2, S. 1-16.

Armstrong, H.E.: The Origin of Colour. V. Coloured Hydrocarbons and Fluorescence: A Reply to Professor Hartley's Observations on the Origin of Colour and of Fluorescence, in: Proceedings of the Chemical Society (London), 8 (1892a), No. 116, S. 189-194.

Armstrong, H.E.: The International Conference on Chemical Nomenclature, in: Nature 46 (1892b), S. 56-59.

Auerbach, G.: Das Anthracen und seine Derivate, 2. Aufl., Braunschweig 1880.

Auwers, K.v./Kraul, R.: Über die Konstitution des Acridins, in: Ber. 58 (1925), S. 543-544.

Baar, Lothar: Die Berliner Industrie in der industriellen Revolution (= Veröffentlichungen des Instituts für Wirtschaftsgeschichte an der Hochschule für Ökonomie Berlin-Karlshorst, Bd. 4), Berlin 1966.

Badische Biographien: Hrsg. von F. von Weech, Bd. 1-6, Heidelberg 1875-1935.

Baer, N.S./Indictor, N./Joel, A.: The Chemistry and History of the Pigment Indian Yellow, in: Conservation of Paintings and the Graphic Arts (=Preprints of Contributions to the Lisbon Congress 1972, 9.-14.10.1972, publ. by the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC), London 1972, S. 401-408.

Baeyer, A.: Ueber das Euxanthon, in: Ber. 2 (1869), S. 354-355.

Baeyer, A.: Ueber die Synthese des Picolins, in: Ann. 155 (1870a), S. 281-283.

Baeyer, A.: Ueber das Euxanthon und die Euxanthinsäure, in: Ann. 155 (1870b), S. 257-266.

- Baeyer, A.:** Ueber die Phenolfarbstoffe, in: Ber. 4 (1871), S. 658-665.
- Baeyer, A.:** Ueber die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Isatin und auf verwandte Substanzen, in: Ber. 12 (1879a), S. 456-461.
- Baeyer, A.:** Synthese des Chinolins, in: Ber. 12 (1879b), S. 1320-1323.
- Baeyer, A.:** Ueber die Constitution des Benzols, 2. Abh.: Ueber die Reductionsproducte der Terephthalsäure, in: Ann. 251 (1889), S. 257-311.
- Baeyer, A.v.:** Gesammelte Werke. Herausgegeben zur Feier des siebenzigsten Geburtstages des Autors von seinen Schülern und Freunden, 2 Bde., Braunschweig 1905.
- Baeyer, A.:** Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols, in: Ann. 372 (1910), S. 80-151.
- Baeyer, A./Emmerling, A.:** Reduction des Isatins zu Indigblau, in: Ber. 3 (1870), S. 514-517.
- Baker, A.:** A History of Indicators, in: Chymia 9 (1963), S. 147-167.
- Baker, A.A.:** The Development of the Understanding of Unsaturation: 1858-1870, in: Benfey (1966), S. 81-90.
- Baker, W.:** Para-Bond or "Dewar" Benzene?, in: J. Chem. Educ. 55 (1978), S. 645.
- Balázs, J.:** Dimethylsulfat-Vergiftung, in: Sammlung von Vergiftungsfällen 5 (1934), S. 47-50.
- Bamberger, E.:** Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme, in: Ann. 257 (1890), S. 1-55.
- Bauer, H.:** Die ersten organisch-chemischen Synthesen, in: Die Naturwissenschaften 67 (1980), S. 1-6.
- Beer, J.J.:** The Emergence of the German Dye Industry (= Illinois Studies in the Social Sciences, Bd. 44), Urbana 1959.
- Beer, J.J.:** Eighteenth-Century Theories on the Process of Dyeing, in: ISIS 51 (1960), S. 21-30.
- Beer, J.J.:** Die Teerfarbenindustrie und die Anfänge des industriellen Forschungslaboratoriums, in: K. Hausen/R. Rürup (Hrsg.): Moderne Technikgeschichte, Köln 1975, S. 106-118.
- Behr, A./Van Dorp, A.W.:** Ueberführung von β -Benzoylbenzoesäure in Anthrachinon, in: Ber. 7 (1874), S. 578-579.
- Beilstein, F.:** Die chemische Grossindustrie auf der Weltausstellung zu Wien im Jahre 1873, Leipzig 1873.
- Benfey, O.T. (Hrsg.):** Kekulé Centennial (=Advances in Chemistry Series 61), Washington 1966.

- Bent, H.A.:** The Tetrahedral Atom, in: Chemistry 39 (1966), Heft 12, S. 8-13; 40 (1967), Heft 1, S. 8-15.
- Bent, R.L.:** Aspects of Isomerism and Metamerism 1) Formulas and their meaning 2) Structural Isomerism 3) Stereoisomerism, in: J. Chem. Educ. 30 (1953), S. 220-228; S. 284-290; S. 328-340.
- Bentley, J.:** The Chemical Department of the Royal School of Mines. Its Origins and Development under A.W. Hofmann, in: Ambix 17 (1970), S. 153-181.
- Bentley, J.:** Hofmann's return to Germany from the Royal College of Chemistry, in: Ambix 19 (1972), S. 197-203.
- Bernthsen, A.:** Heinrich Caro, in: Ber. 45 (1912), S. 1987-2042.
- Bernthsen, A./Bender, F.:** Ueber die Bildung von Nitrilbasen aus organischen Säuren und Aminen; Synthese der Acridine, in: Ber. 16 (1883), S. 1802-1819.
- Beyer, Hans:** Lehrbuch der organischen Chemie, 18. Aufl., Stuttgart 1976.
- Bistrzycki, A.:** Das 25jährige Jubiläum der Alizarinsynthese, in: Prometheus. Illustrierte Wochenschrift Über die Fortschritte in Gewerbe, Industrie und Wissenschaft 5 (1894), S. 257-259.
- Bistrzycki, A./Kostanecki, St.v.:** Ueber ein neues Isomeres des Euxanthons, in: Ber. 18 (1885), S. 1983-1988.
- Boas-Hall, M.:** La croissance de l'industrie chimique en Grande-Bretagne au XIX^e siècle, in: Rev. Hist. Sci. 31 (1973), S. 49-68.
- Bodenstein, M.:** Robert Wilhelm Bunsens Stellung zur organischen Chemie. Zur 125. Wiederkehr seines Geburtstages (31. März 1811), in: Die Naturwissenschaften 24 (1936), S. 193-196.
- Boeddinghaus, W.:** Geschichte und Geschlechtsregister der Familie Boeddinghaus, Elberfeld 1903.
- Böhme, K. (Hrsg.):** Aufrufe und Reden deutscher Professoren im Ersten Weltkrieg, Stuttgart 1975.
- Börner, R.:** Selbstmord mit Dimethylsulfat, in: Sammlung von Vergiftungsfällen 6 (1935), S. 135-136.
- Bolley, P.A.:** Altes und Neues aus Farbenchemie und Färberei. Ueberblick der Geschichte und Rolle der s.g. Anilinfarben, Berlin um 1867 (= Sammlung gemeinverständlicher wissenschaftlicher Vorträge, hrsg. von R. Virchow u. F.v. Holtzendorff, 2. Serie, Heft 45).
- Borgeaud, Ch.:** Histoire de l'Université de Genève, Bd. 3/1: L'Académie et l'Université au XIX^e siècle (1814-1900), Genève (1934a).
- Borgeaud, Ch.:** Histoire de l'Université de Genève, Bd. 3/2: L'Académie et l'Université au XIX^e siècle, Annexes, Genève (1934b).

- Borscheid, P.:** Naturwissenschaft, Staat und Industrie in Baden (1848-1914) (= Schriftenreihe des Arbeitskreises für moderne Sozialgeschichte, Bd. 17), Stuttgart 1976.
- Borscheid, P.:** Die Chemie Süddeutschlands im Spannungsfeld von Wissenschaft, Technik und Staat, 1850-1914, in: P. Lundgreen (Hrsg.): Zum Verhältnis von Wissenschaft und Technik. Erkenntnisziele und Erzeugungsregeln akademischen und technischen Wissens, Bielefeld 1981, S. 239-259.
- Bracegirdle, B.:** A History of Microtechnique, Ithaca 1978.
- Braun, J.v.:** Ansprache von J.v. Braun bei der Feier des 80. Geburtstages von Carl Graebe zu Frankfurt a.M. am 24.2.1921, in: Zs. f. angew. Chem. 34 (1921), S. 129-132.
- Brescia, F./Mangiaracina, P.:** Conformational Analysis, 1869, in: J. Chem. Educ. 53 (1976), S. 32-33.
- Brock, W.H.:** The London Chemical Society, in: Ambix 14 (1967), S. 133-139.
- Brock, W.H.:** (Hrsg.): Justus von Liebig und August Wilhelm Hofmann in ihren Briefen (1841-1873), Weinheim/Deerfield Beach/Basel 1984.
- Brock, W.H./Knight, D.M.:** The Atomic Debates: "Memorable and Interesting Evenings in the Life of the Chemical Society, in: ISIS 56 (1965), S. 5-25.
- Brooke, J.H.:** Organic Synthesis and the Unification of Chemistry - A Reappraisal, in: BJHS 5 (1970/71), S. 363-392.
- Brooke, J.H.:** Laurent, Gerhardt, and the Philosophy of Chemistry, in: Historical Studies in the Physical Sciences 6 (1975), S. 405-429.
- Brooke, J.H.:** Avogadro's Hypothesis and its Fate: A Case-Study in the Failure of Case-Studies, in: Hist. Sci. 19 (1981), S. 235-273.
- Büsch, O.:** Industrialisierung und Gewerbe im Raum Berlin/Brandenburg 1800-1850. Eine empirische Untersuchung zur gewerblichen Wirtschaft einer hauptstadtgebundenen Wirtschaftsregion in frühindustrieller Zeit (= Einzelveröffentlichungen der Historischen Kommission zu Berlin, Bd. 9), Berlin 1971.
- Buess, H.:** Anfänge des Umweltschutzes und der Betriebsmedizin in der Basler chemischen Industrie, in: Arbeitsmedizin-Sozialmedizin-Präventivmedizin 9 (1974), S. 252-260.
- Buess, H./Balmer, H.:** Carl Emil Buß (1849-1878) und die Begründung der Salicylsäure-Therapie, in: Gesnerus 19 (1962), S. 130-155.
- Büttner, J.:** Organische Chemie und Medizin im 19. Jahrhundert, in: Mitteilungen der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig 20 (1985), S. 27-32.
- Bugge, G.:** Das Buch der großen Chemiker, Bd. 2: Von Liebig bis Arrhenius, Berlin 1930.

- Burchardt, L.:** Walther Rathenau und die Anfänge der deutschen Rohstoffbewirtschaftung im Ersten Weltkrieg, in: *Tradition* 15 (1970), S. 169-196.
- Burchardt, L.:** Die Ausbildung des Chemikers im Kaiserreich, in: *Zs. f. Unternehmensgeschichte* 23 (1978), S. 31-53.
- Burchardt, L.:** Die Zusammenarbeit zwischen chemischer Industrie, Hochschulchemie und chemischen Verbänden im Wilhelminischen Deutschland, in: *Technikgeschichte* 46 (1979), S. 192-211.
- Burnett, A.R./Thomson, R.H.:** Naturally Occurring Quinones. Part XV. Biogenesis of the Anthraquinones in *Rubia tinctorum* L. (Madder), in: *J. Chem. Soc. London (Section C; Organic Chemistry)* 19 (1968), S. 2437-2441.
- Bykov, G.V.:** Historical Sketch of the Electron Theories in Organic Chemistry, in: *Chymia* 10 (1965), S. 199-253.
- Cahours, A.:** Salicylsaures Methyloxyd und Salicylsäureäther, in: *Ann.* 52 (1844), S. 327-333.
- Caro, H.:** Ueber die Bildung von Rosolsäure und Rosanilin, in: *Zs. f. Chem.* 9 (= N.F. 2) (1866), S. 563-564.
- Caro, H.:** Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie, in: *Ber.* 25 (1892), S. 955-1105.
- Caro, H.:** Über die Entwicklung der chemischen Industrie von Mannheim-Ludwigshafen a./Rh., in: *Zs. f. angew. Chem.* 17 (1904), S. 1343-1362.
- Caro, H.:** Gesammelte Reden und Vorträge, Leipzig 1913.
- Caro, H./Wanklyn, J.A.:** Ueber die Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure, in: *Zs. f. Chem.* 9 (= N.F. 2) (1866), S. 511-512.
- Cassebaum, H.:** Periodensystem, Valenzlehre und die Entwicklung der Strukturtheorie, in: *Chemiker-Ztg.* 92 (1968), S. 543-547.
- Cassebaum, H.:** Der Anteil der Wiener Chemiker F. Rochleder (1819-1874) und J. Loschmidt (1821-1895) an der Entwicklung organischer Konstitutionsformeln, in: *NTM* 15 (1978), Heft 1, S. 23-36.
- Centenaire de l'Ecole de Chimie de l'Université de Genève** (1879-1979), Genève 1979.
- Chateau, Th.:** Etude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du Rouge Turc ou d'Adrianople et à la théorie de cette teinture, in: *Moniteur Scientifique* 18 (1876), S. 7-21; 152-170; 301-318; 401-417; 500-514; 547-554; 786-793; 965-970; 1012-1025.
- Cliffe, W.H.:** In the Footsteps of Perkin, in: *JSDC* 72 (1956), S. 563-566.
- Cliffe, W.H.:** The Dyemaking Works of Perkin & Sons. Some Hitherto Unrecorded Details, in: *JSDC* 73 (1957a), S. 312-318.

- Cliffe, W.H.: Pacta Conventa - The Last Days of Perkin & Sons, in: JSDC 73 (1957b), S. 318-322.
- Clow, A./Clow, N.L.: The Chemical Revolution. A Contribution to Social Technology, London 1952.
- Cohen, E.: Jacobus Henricus van't Hoff. Sein Leben und Wirken, Leipzig 1912.
- Cohn, G.: Die Carbazolgruppe, Leipzig 1919.
- Cole, Th.M.: Early Atomic Speculations of Marc Antoine Gaudin: Avogadro's Hypothesis and the Periodic System, in: ISIS 66 (1975), S. 334-360.
- Colin, J.J./Robiquet, P.J.: Nouvelles Recherches sur la Matière colorante de la Garance, in: Ann. Chim. Phys. 34 (1827), S. 225-253.
- Crosland, M.P.: Historical Studies in the Language of Chemistry, 2. Aufl., New York 1978.
- Curtius, Th./Rissom, J.: Geschichte des Chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Heidelberg seit der Gründung durch Bunsen, Heidelberg 1908.
- Dähne, S.: Die historische Entwicklung der Farbstofftheorien, in: Z. Chem. 10 (1970), S. 133-140; S. 168-183.
- Danzer, K.: Zur historischen Entwicklung der Emissionsspektralanalyse, insbesondere im Hinblick auf ihre Anwendung in der Praxis, Teil 1 in: NTM 6 (1969), Heft 2, S. 13-26; Teil 2 in: NTM 7 (1970), Heft 1, S. 33-45.
- Danzer, K.: Robert W. Bunsen und Gustav R. Kirchhoff. Die Begründer der Spektralanalyse (= Biographien hervorragender Naturwissenschaftler und Techniker, Bd. 9), Leipzig 1972.
- Davydoff, W.N.: Über die Entstehung der chemischen Strukturlehre unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von A.M. Butlerow, Berlin (Ost) 1957.
- Dean, F.M.: Naturally Occuring Oxygen Ring Compounds, London 1963.
- Decker, H. (Hrsg.): Carl Graebe's Untersuchungen über Chinone, Leipzig 1911.
- Decker, H.: Aus Carl Graebes Leben, in: Ber. 61 (1928) A, S. 21-46.
- De Milt, C.: Carl Weltzien and the Congress at Karlsruhe, in: Chymia 1 (1948), S. 153-169.
- De Milt, C.: Auguste Laurent, Founder of Modern Organic Chemistry, in: Chymia 4 (1953), S. 85-114.
- Depouilly, P./Depouilly, E.: Ueber die Darstellung der Phtalsäure und der Chloroxynaphthalinsäure im Großen, in: Ann. 137 (1866), S. 373-376.
- Deutsches Geschlechterbuch (= Genealogisches Handbuch Bürgerlicher Familien), Hrsg. von B. Koerner, Bd. 1ff., Charlottenburg 1889 ff.

- Dewar, J.:** Ueber die Oxydationsproducte des Picolins, in: Zs. f. Chem. 14 (= N.F. 7) (1871), S. 116-117.
- Dickerson, J.:** Charles Gerhardt and the Theory of Organic Combination, in: J. Chem. Educ. 62 (1985), S. 323-325.
- Dictionary of Scientific Biography (DSB):** Hrsg. von C.C. Gillispie, Bd. 1-25, New York 1970-1978.
- Diels, O.:** Einführung in die Organische Chemie, 9. Aufl., Leipzig 1939.
- Diels, O.:** Einführung in die Organische Chemie, 11. Aufl., Leipzig 1942.
- Dimroth, O.:** Adolf von Baeyers Arbeiten über die Konstitution des Benzols, in: Die Naturwissenschaften 3 (1915), S. 582-587.
- Dingle, H.:** A Hundred Years of Spectroscopy, in: BJHS 1 (1963), S. 199-216.
- Doerner, O.:** Die Konventionen und ihr Einfluß auf die Entwicklung der Farbenfabriken, in: Geschichte und Entwicklung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld in den ersten 50 Jahren, München 1918, S. 509-518.
- Dokumente** aus Hoechst Archiven, Heft 1: Woran die Übernahme der Alizarin-Synthese von Graebe durch Hoechst scheiterte, Frankfurt-Hoechst 1964.
- Dokumente** aus Hoechst Archiven, Heft 2: Beginn der Alizarinfabrikation in Hoechst, Frankfurt-Hoechst 1965.
- Dokumente** aus Hoechst Archiven, Heft 3: Neunzig Jahre Fuchsin aus Hoechst, Frankfurt-Hoechst 1965.
- Dokumente** aus Hoechst Archiven, Heft 42: Beginn der Alizarin-Aera, Frankfurt-Hoechst 1970.
- Dreher, E./Kostanecki, St.v.:** Ueber die Constitution der Monooxyxanthane, in: Ber. 26 (1893), S. 71-78.
- Duden, P.:** Nachruf auf Carl Graebe. Gedächtnisrede gehalten auf der Tagung der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Frankfurt a.M. am 1. Oktober 1927, in: Ber. 61 (1928) A, S. 9-21.
- Dufraisse, R.:** Une Famille de Capitaines d'Industrie au XVIII^e Siècle: les Hoffmann de Haguenau, in: Etudes Haguenoviennes (nouvelle série) 2 (1956/57), S. 177-227.
- Duisberg, C.:** Selbsterlebtes und Schlußbetrachtungen, in: Geschichte und Entwicklung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld in den ersten 50 Jahren, München 1918, S. 585-644.
- Dumas, J./Péligot, E.:** Mémoire sur l'Esprit de Bois et sur les divers Composés Éthérés qui en proviennent, in: Ann. Chim. Phys. 58 (1835), S. 5-74.
- Dusart, L.:** Note pour servir à l'histoire des phénols, in: Compt. Rend. Acad. Sciences 64 (1867), S. 859-861.

- Duschek, Chr.: Carl Schorlemmer - zum 150. Geburtstag, in: Z. Chem. 24 (1984), S. 313-325.
- Edelstein, S.M.: Sir William Henry Perkin, in: American Dyestuff Reporter 45 (1956), S. 598-608.
- Ehrhart, F.J.: Die Zustände in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Mannheim 1892.
- Ehrhart, G./Ruschig, H.: Arzneimittel. Entwicklung, Wirkung, Darstellung, 5 Bde., Weinheim 1972.
- Fisfeld, G.: Die Entstehung der liberalen Parteien in Deutschland 1858-1870. Studie zu den Organisationen und Programmen der Liberalen und Demokraten, Hannover 1969.
- Ender, W.: Die Alizarinsynthese von 1869. Ihre Variationen und Weiterentwicklung, in: Die BASF 19 (1969), S. 200-208.
- Engler, C.: Vier Jahrzehnte chemischer Forschung unter besonderer Rücksicht auf Baden als Heimstätte der Chemie, in: Festgabe (1892), S. 333-374.
- Erdmann, O.L.: Ueber das Jaune indien und die darin enthaltene organische Säure (Euxanthinsäure), in: J. prakt. Chem. 33 (1844), S. 190-209.
- Erdmann, O.L.: Ueber die Euxanthinsäure, in: J. prakt. Chem. 37 (1846), S. 385-413.
- Erlenmeyer, E.: Hypothesen über chemische Isomerie und chemische Constitution, in: Z. Chem. 7 (1864), S. 1-30.
- Erlenmeyer, E.: Studien über die s.g. aromatischen Säuren, in: Ann. 137 (1866), S. 327-359.
- Evieux, E.A.: The Geneva Congress on Organic Nomenclature, 1892, in: J. Chem. Educ. 31 (1954), S. 326-327.
- Eykman, J.F.: Ueber die Shikimisäure, in: Ber. 24 (1891), S. 1278-1303.
- Fahlberg, C.: 25 Jahre im Dienste der Saccharin-Industrie unter Berücksichtigung der heutigen Saccharin-Gesetzgebung. Vortrag vor dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903.
- Faraday, M.: On the Mutual Action of Sulphuric Acid and Naphthaline, and on a New Acid Produced, in: Philosophical Transactions of the Royal Society of London, (1826), Part II, S. 140-162.
- Farber, E.: The Development of Metal Hydride Chemistry, in: Chymia 8 (1862), S. 165-180.
- Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning 1863-1913, Höchst/Main 1913.
- Farrar, W.V.: Nineteenth-Century Speculations on the Complexity of the Chemical Elements, in: BJHS 2 (1965), S. 297-323.

- Farrar, W.V.:** "Chemistry in Space" and the Complex Atom, in: BJHS 4 (1968), S. 65-67.
- Farrar, W.V.:** Synthetic Dyes before 1860, in: Endeavour 33 (1974), S. 149-155.
- Fehling, H.v. (Hrsg.):** Neues Handwörterbuch der Chemie. Auf der Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie. Bd. 1-10, Braunschweig 1871-1930.
- Felsen, F.:** Der Indigo und seine Konkurrenten. Eine kritische Zusammenstellung, Berlin 1909.
- Felsen, F.:** Türkischrot und seine Konkurrenten. Eine kritische Zusammenstellung, Berlin 1911.
- Festgabe** zum Jubiläum der vierzigjährigen Regierung seiner Königlichen Hoheit des Grossherzogs Friedrich von Baden in Ehrfurcht dargebracht von der Technischen Hochschule in Karlsruhe, Karlsruhe 1892.
- Fierz-David, H.E.:** Künstliche organische Farbstoffe, Berlin 1926.
- Fieser, L.F.:** The Discovery of Synthetic Alizarin, in: J. Chem. Educ. 7 (1930), S. 2609-2633.
- Fischer, E.:** Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten, in: Ber. 17 (1884), S. 579-584.
- Fischer, E.:** Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten II, in: Ber. 20 (1887), S. 821-834.
- Fischer, E.:** Aus meinem Leben, Berlin 1922.
- Fischer, E.:** Meister, Lucius und Brüning, die Gründer der Farbwerke Hoechst AG, in: Tradition 3 (1958), S. 65-78.
- Fischer, E./Fischer, O.:** Zur Kenntniss des Rosanilins, in: Ber. 9 (1876), S. 891-900.
- Fischer, E./Fischer, O.:** Ueber Triphenylmethan und Rosanilin, in: Ann. 194 (1878a), S. 242-303.
- Fischer, E./Fischer, O.:** Zur Kenntniss des Rosanilins, in: Ber. 11 (1878b), S. 195-201.
- Fischer, H.O.L./Dangschat, G.:** Über Konstitution und Konfiguration der Chinasäure (2. Mitteil. Über Chinasäure und Derivate), in: Ber. 65 (1932), S. 1009-1031.
- Fischer, O.:** Ueber das Acridin, in: Ber. 16 (1883), S. 1820-1821.
- Fisher, N.W.:** Organic Classification before Kekulé, 1. Teil, in: Ambix 20 (1973), S. 106-131; 2. Teil, in: Ambix 20 (1973), S. 209-233; 3. Teil: Kekulé and Organic Classification, in: Ambix 21 (1974), S. 29-52.

- Fisher, N.:** Avogadro, the Chemists and Historians of Chemistry, in: Hist. Sci. 20 (1982), S. 77-102; S. 212-231.
- Fittig, R.:** Ueber Phenanthren and Anthracen, in: Ber. 6 (1873), S. 167-169.
- Fittig, R./Hillebrand, W.F.:** Beiträge zur Kenntniss der Chinasäure, in: Ann. 193 (1878), S. 194-201.
- Fittig, R./Siepermann, W.:** Beiträge zur Kenntniss der Chinone, in: Ann. 180 (1876), S. 23-45.
- Fleischer, A.:** Patentgesetzgebung und chemisch-pharmazeutische Industrie im Deutschen Kaiserreich (1871-1918) (= Quellen und Studien zur Geschichte der Pharmazie, Bd. 25), Stuttgart 1984.
- Flury, F./Zernik, F.:** Schädliche Gase, Dämpfe, Nebel, Rauch- und Staubarten, Berlin 1931.
- Förster, Th.:** Farbe und Konstitution organischer Verbindungen vom Standpunkt der modernen physikalischen Theorie, in: Zs. f. Elektrochem. u. angew. physikal. Chem. 45 (1939), S. 548-573.
- Forstmann, W.:** Die chemische Fabrik Griesheim in der "Großen Depression", in: Zs. f. Unternehmensgeschichte 26 (1981), S. 42-60.
- Fox, R.:** Presidential Address: Science, Industry, and the Social Order in Mulhouse, 1798-1871, in: BJHS 17 (1984), S. 127-168.
- Freudenberg, K.:** Die Chemie in Heidelberg zur Zeit von L. Gmelin, R. Bunsen, V. Meyer und Th. Curtius, in: Heidelberger Jahrbücher 8 (1964), S. 87-92.
- Friedlaender, P.:** Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Teil 3 (1890-1894), Berlin 1896.
- Fuchs, O.:** Bunsen, in: Bugge (1930), S. 78-91.
- Geisendorf, P.-F.:** Le IVe Centenaire de l'Université de Genève 1559-1959, in: Archiv für das Schweizerische Unterrichtswesen 45 (1959a), S. 24-34.
- Geisendorf, P.-F.:** L'Université de Genève 1559-1959. Quatre siècles d'histoire, Genève (1959b).
- Geisler, K.:** Zur Geschichte der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen, in: Beiträge zur Geschichte der Technik und Industrie 15 (1925), S. 294-299.
- Gollun, R.:** Zur Geschichte des europäischen Waidindigos, in: NTM 17 (1980), Heft 2, S. 65-83.
- Gerber, H.:** 100 Jahre Amerikanisches Generalkonsulat in Frankfurt a.M., in: Alt-Frankfurt 2 (1929), S. 72-76.
- Gerhardt, Ch.:** Untersuchungen über die organischen Basen, in: Ann. 42 (1842), S. 310-313.

- Gerhardt, Ch.:** Lehrbuch der organischen Chemie. Deutsche Originalausgabe vom Verfasser besorgt unter Mitwirkung von Prof.Dr. Rudolf Wagner, Bd. 3, Leipzig 1855.
- Gerstner, W.:** Farbige Tinten und Tuschen, in: Die BASF 17 (1967), S. 64-69.
- Gillis, J.:** De Atoom- en Molecuulmodellen van Kekulé, in: Mededelingen van de Vlaamse Chemische Vereniging 29 (1967), S. 175-180.
- Glaser, C.:** Erlebnisse und Erinnerungen nach meinem Eintritt in die BASF im Jahre 1869. Unveröffentlichtes Typoskript, Heidelberg 1921 (BASF-Firmenarchiv, Ordner W1).
- Goldschmidt, H.:** Ueber die Nitrosophenole, in: Ber. 17 (1884), S. 213-217.
- Gluch, R.:** Die Chemie im Spiegel der 150jährigen Geschichte der Technischen Universität Dresden, in: Z. Chem. 18 (1978), S. 321-323.
- Gollnisch, G.-D.:** Reaktivfarbstoffe, in: Z. Chem. 3 (1963), S. 243-249.
- Gorman, M.:** The History of Acetone (1600-1850), in: Chymia 8 (1962), S. 97-104.
- Gorman, M./Doering, Ch.:** History of the Structure of Acetone, in: Chymia 5 (1959), S. 202-208.
- Graebe-Feier, Cassel, 20. September 1903, Genf 1903.**
- Grandhomme, W.:** Die Theerfarben-Fabriken der Actien-Gesellschaft Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning zu Höchst a.M. in sanitärer und socialer Beziehung, 2. Aufl., Heidelberg 1883.
- Grauer, K.:** Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861 (= Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. 7, Heft 2/4), Stuttgart 1902.
- Greenhalgh, C.W.:** Aspekte der Anthrachinon-Farbstoffchemie, in: Endeavour 35 (1976), Nr. 126, S. 134-140.
- Gregory, F.:** Scientific Versus Dialectical Materialism: A Clash of Ideologies in Nineteenth-Century German Radicalism, in: ISIS 68 (1977), S. 206-223.
- Grimshaw, J./Haworth, R.D./Pindred, K.H.:** Galloflavin, Part II, in: J. Chem. Soc. London (1955), S. 833-837.
- Grimshaw, J./Haworth, R.D.:** Galloflavin, Part III. The Position of the Carboxyl Group in Isogalloflavin and a Synthesis of Trimethylbrevifolin, in: J. Chem. Soc. London (1956), S. 418-422.
- Grohn, H.:** Ein Jahrhundert chemische Strukturtheorie. Eine kritische Betrachtung von Standpunkt des dialektischen Materialismus, in: Chemische Technik 10 (1958), S. 501-506.
- Großmann, H.:** Die Bedeutung der chemischen Technik für das deutsche Wirtschaftsleben, Halle 1907.

- Haber, L.F.:** The Chemical Industry during the Nineteenth Century. A Study of the Economic Aspect of Applied Chemistry in Europe and North America, Oxford 1958.
- Haeckel, E.:** Entwicklungsgeschichte einer Jugend. Briefe an die Eltern 1852-1856, Leipzig 1921.
- Hämmerle, M.:** Die Anfänge der Basler chemischen Industrie im Lichte von Arbeitsmedizin und Umweltschutz (= Basler Veröffentlichungen zur Geschichte der Medizin und der Biologie Bd. 32), Basel/Stuttgart 1979.
- Haller, R.:** Vom Türkischrot zum Alizarinrot. Geschichte der Entwicklung der Koloristik und der Färbetheorien des Alizarinrotlackes, in: Melland Textilberichte 19 (1938), S. 448-452; S. 504-506; S. 595-596; S. 731-734; S. 796-799.
- Haller, R.:** Zum Chemismus und zur Technik der Türkischrotfärberei, in: Ciba-Rundschau 47 (1940), S. 1733-1737.
- Hankins, Th.L.:** In Defence of Biography: The Use of Biography in the History of Science, in: Hist. Sci. 17 (1979), S. 1-16.
- Hantschmann, A./Hoyer, E.:** 575 Jahre alma mater lipsiensis - Chronik der chemischen Ordinate und Laboratorien. Von einer ao. Professur 1668 bis zur Gründung der Sektion Chemie an der Karl-Marx-Universität 1968, in: Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft in der DDR 32 (1985), S. 80-86.
- Hantzsch, A.:** Constitution und Körperfarbe von Nitrophenolen, in: Ber. 39 (1906), S. 1084-1105.
- Hantzsch, A.:** Über Isomerie von Nitrophenolsalzen und die Existenz von Meta-chinoiden, in: Ber. 40 (1907), S. 330-351.
- Harig, G. (Hrsg.):** Bedeutende Gelehrte in Leipzig, Bd. 2, Leipzig 1965.
- Harig, G.:** Klassische und moderne Atomistik, in: NTM 4 (1967), Heft 9, S. 1-23.
- Harms, H.:** Handbuch der Farbstoffe für die Mikroskopie, Kamp-Lintfort 1956.
- Harries, C.:** Adolf von Baeyer und sein Einfluß auf die Entwicklung der Chemie der hydroaromatischen Verbindungen und Terpenkörper, in: Die Naturwissenschaften 3 (1915), S. 587-594.
- Haworth, R.D./McLachlan, J.M.:** Galloflavin, Part I, in: J. Chem. Soc. London (1952), S. 1583-1589.
- Heines, V.:** Peter Griess - Discoverer of Diazo Compounds, in: J. Chem. Educ. 35 (1958), S. 187-191.
- Heinig, K.:** Zum 125. Geburtstag von Carl Schorlemmer, in: Chemische Technik 11 (1959), S. 277-284.
- Heinig, K.:** Ein unveröffentlichtes Manuskript Carl Schorlemmers zur Geschichte der Chemie, in: Zs. f. Gesch. d. Naturwissenschaften, Technik u. Medizin 1 (1960), Heft 1, S. 62-71.

- Heinig, K.:** 100 Jahre Chemische Gesellschaft, in: Chemie in der Schule 15 (1968), S. 8-15.
- Heinig, K.:** Carl Schorlemmer, Chemiker und Kommunist ersten Ranges (= Biographien hervorragender Naturwissenschaftler, Techniker und Mediziner, Bd. 16), Leipzig 1981.
- Helperich, B.:** Die Entwicklung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und des Vereins Deutscher Chemiker, in: Ber. 91 (1958), S. I - XIII.
- Henrich, F.:** Adolf von Baeyer (1835-1917), in: J. Chem. Educ. 7 (1930), S. 1231-1248.
- Hensel, R.:** Baumwollfarbstoffe im Spiegel der Chemiegeschichte, in: Melliand Textilberichte 48 (1967), S. 914-920.
- Hermans, P.H.:** Has Van't Hoff Been Well Read and Understood by the Profession?, in: J. Chem. Educ. 53 (1976), S. 153-154.
- Herneck, F.:** Emil Fischer als Mensch und Forscher, in: Z. Chem. 10 (1970), S. 41-48.
- Herneck, F.:** Zur Geschichte des Chemischen Instituts in der Hessischen Straße, in: Z. Chem. 16 (1976), S. 209-214.
- Herrmann, M.:** Ueber die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Benzoesäure, in: Ann. 132 (1864), S. 75-82.
- Hesse, O.:** Beiträge zur Kenntniss der Chinongruppe, in: Ann. 114 (1860), S. 292-337.
- Heymann, B.:** Die erfinderische Tätigkeit der Farbenfabriken auf dem Gebiete der Teerfarbenindustrie, in: Geschichte und Entwicklung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld in den ersten 50 Jahren, München 1918, S. 9-67.
- Hiebert, E.N.:** The experimental Basis of Kekulé's Valence Theory, in: J. Chem. Educ. 36 (1959), S. 320-327.
- Hilgetag, G./Paul, H.:** Zur wissenschaftlichen Leistung Emil Fischers, in: Z. Chem. 10 (1970), S. 281-289.
- Historique des Facultés (1872-1896)** par les prof. Ch. Soret, E. Yung, B. Bouvier, Alf. Martin, les professeurs de la Faculté de Théologie et Aug.C.F. Eternod, Genève 1896.
- Historique des Facultés (1896-1914)** par les professeurs de la Faculté des Sciences, les prof. Ad. Naville, L. Rehous, les professeurs de la Faculté de Théologie, les prof. J.L. Prevost et R. de Seigneux, Genève 1914.
- Hjelt, E.:** Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart, Braunschweig 1916.
- Hoesch, K.:** Emil Fischer. Sein Leben und sein Werk (= Sonderheft des 54. Jahrganges der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft), Berlin 1921.

Holborn, H.: Deutsche Geschichte der Neuzeit, Bd. 2: Reform und Restauration, Liberalismus und Nationalismus (1790-1871), Frankfurt/M. 1981.

Homburg, E.: The Influence of Demand on the Emergence of the Dye Industry. The Roles of Chemists and Colourists, in: JSDC 99 (1983), S. 325-333.

Hooykaas, R.: Die Chemie in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, in: Technikgeschichte 33 (1966), S. 1-24.

Houben, J.: Das Anthracen und die Anthrachinone mit den zugehörigen vielkernigen Systemen, Leipzig 1929.

Hückel, W.: Aus der Geschichte der Terpenchemie, in: Die Naturwissenschaften 30 (1942), S. 17-30.

Hückstädt, H.: 100 Jahre synthetisches Alizarin, in: Unser Werk 20 (1969), Heft 12, S. 20-25.

Hufbauer, K.: Social Support for Chemistry in Germany during the Eighteenth Century: How and Why did it change?, in: Historical Studies in the Physical Sciences 3 (1971), S. 205-231.

Huisgen, R.: Adolf von Baeyers wissenschaftliches Werk - ein Vermächtnis, in: Angew. Chem. 98 (1986), S. 297-311.

Ihde, A.J.: Chemical Industry, 1780-1900, in: Journal of World History 4 (1958), S. 957-984.

Ihde, A.: The Unraveling of Geometric Isomerism and Tautomerism, in: J. Chem. Educ. 36 (1959), S. 330-336.

Ihde, A.J.: The Development of Strain Theory, in: Benfey (1966), S. 140-162.

Ihde, A.J.: The Development of modern Chemistry, 2. Aufl., New York 1984.

Im Hof, U.: Die schweizerischen Varianten der kleindeutschen Universität. Zum Problem der ausländischen Einflüsse auf das schweizerische Hochschulwesen im 19. Jahrhundert, in: E. Walder, P. Gilg, U. im Hof, B. Mesmer (Hrsg.): Festgabe Hans von Greyerz zum sechzigsten Geburtstag 5. April 1967, Bern 1967, S. 593-623.

Jacob, G.: Friedrich Engelhorn. Der Gründer der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik (= Schriften der Gesellschaft der Freunde Mannheims und der ehemaligen Kurpfalz, Mannheimer Altertumsverein von 1859, Heft 8), Mannheim 1959.

James, F.A.J.L.: The Debate on the Nature of the Absorption of Light, 1830-1835: A Core-Get Analysis, in: Hist. Sci. 21 (1983a), S. 335-368.

James, F.: The Establishment of spectro-chemical Analysis as a practical Method of qualitative analysis, 1854-1861, in: Ambix 30 (1983b), S. 30-53.

James, F.A.J.L.: The Creation of a Victorian Myth. The Historiography of Spectroscopy, in: Hist. Sci. 23 (1985), S. 1-24.

Jaubert, F.: Historique de l'Industrie suisse des Matières colorantes artificielles publié à l'occasion de l'exposition nationale de Genève, Genève 1896.

Jaubert, F.: La garance et l'indigo, Paris 1900 .

Jettchen Geberts Kinder: Der Beitrag des deutschen Judentums zur deutschen Kultur des 18. bis 20. Jahrhunderts am Beispiel einer Kunstsammlung. Ausstellungskatalog Jüdisches Museum Frankfurt/M.; Berlinische Galerie Berlin; Leo Baeck Institute New York/Jerusalem/London. Berlin 1986.

Johnson, J.A.: Academic Chemistry in Imperial Germany, in: ISIS 76 (1985), S. 500-524.

Kaemmerer, H.: Hessische Chemiker bei der Entwicklung organischer Chemie: Justus Liebig - August Wilhelm Hofmann - Hermann Staudinger, in: Chemiker-Ztg. 106 (1982), S. 13-18.

Kapoor, S.C.: The Origins of Laurent's Organic Classification, in: ISIS 60 (1969), S. 477-527.

Karrer, W. (Hrsg.): Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe (exklusive Alkaloide), Basel/Stuttgart 1958 (Erg. Bd. 1 von W. Karrer, E. Cherbuliez, C.H. Eugster (1977); Erg. Bd. 2, T. 1 von H. Hürlimann, E. Cherbuliez (1981); Erg. Bd. 2, T. 2 von H. Hürlimann, E. Cherbuliez (1985)).

Kauffman, G.B.: The Stereochemistry of Trivalent Nitrogen Compounds: Alfred Werner and the Controversy over the Structure of Oximes, in: Ambix 19 (1972), S. 129-144.

Kauffman, G.B.: "Quinquevalent" Nitrogen and the Structure of Ammonium Salts: Contributions of Alfred Werner and Others, in: ISIS 64 (1973), S. 78-95.

Kauffman, G.B.: Pittacal - The first synthetic Dyestuff, in: J. Chem. Educ. 54 (1977), S. 753.

Kauffman, G.B./Priebe, P.M.: The Discovery of Saccharin: A Centennial Retrospect, in: Ambix 25 (1978), S. 191-207.

Kauffmann, H.: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen (= Sammlung Chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. 9, Heft 8), Stuttgart 1904.

Kehrmann, F.: Ueber den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Process, in: J. prakt. Chem. 150 (= N.F. 42), S. 134-142.

Kekulé, A.: Sur la constitution des substances aromatiques, in: Bull. Soc. Chim. Paris, 3 (2. Sér.) (1865a), S. 98-110.

Kekulé, A.: Note sur quelques produits de substitution de la benzine, in: Bulletins de l'Académie Royale de Belgique, 19 (2. Sér.) (1865b), S. 551-563.

Kekulé, F.A.: Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. 2, Erlangen (1866a).

- Kekulé, A.: Untersuchungen über aromatische Verbindungen, in: Ann. 137 (1866b), S. 129-196.
- Kekulé, A.: Sur quelques dérivés de la benzine, in: Compt. Rend. Acad. Sciences 64 (1867), S. 752-755.
- Kekulé, A.: Ueber die Constitution des Benzols, in: Ber. 2 (1869), S. 362-365.
- Kekulé, A.: Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds, in: Ann. 162 (1872), S. 77-124.
- Kekulé, A.: Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. 3, Erlangen 1882.
- Kennett, F.: History of Perfume, London 1975.
- Kerkovius, W.: Kolbes Angriffe gegen die "modernen chemischen Anschauungen und Lehren", in: Chemiker-Ztg. 35 (1911), S. 1117-1119, S. 1142-1145.
- Kertész, A.: Die Anilinfarbstoffe. Eigenschaften, Anwendung und Reactionen, Braunschweig 1888.
- Kieffer, L.: La culture de la garance dans le Bas-Rhin (de ses origines connues jusqu'à sa fin, vers 1870), in: Saisons d'Alsace 19 (1974), No. 51, S. 7-30.
- Kirk, R.E./Othmer, D.F.: Encyclopedia of Chemical Technology (ECT), 2. Aufl., Bd. 1-22 und Suppl.-Bd., New York 1963-1971.
- Klimpert, R.: Lexikon der Münzen, Maße, Gewichte, Zählarten und Zeitgrößen aller Länder der Erde, 2. Aufl., Berlin 1896.
- Klosterman, L.J.: A Research School of Chemistry in the Nineteenth Century: Jean Baptiste Dumas and his Research Students. Parts I and II, in: Ann. Sci. 42 (1985), S. 1-40; S. 41-80.
- Klostermann, R.: Die Patentgesetzgebung aller Länder, Berlin 1876.
- Koelner, P.: Aus der Frühzeit der chemischen Industrie Basels, Basel 1937.
- Koenigs, W.: Synthese des Chinolins aus Allylanilin, in: Ber. 12 (1879), S. 453.
- Kohler, J.: Aus dem Patent- und Industrierecht, Berlin 1892.
- Kohler, R.E.: The Origin of G.N. Lewis's Theory of the Shaired Pair Bond, in: Historical Studies in the Physical Sciences 3 (1971), S. 343-376.
- Kolbe, H.: Über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe. Vortrag nebst Eröffnungsrede gehalten bei Einweihung des neuen chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig am 16.11.1868, Braunschweig 1869.
- Kopp, E.: Les Produits Chimiques à l'Exposition de Vienne, in: Moniteur Scientifique 17 (1875) (= 3. Sér., 5), S. 483-503.

- Kostanecki, St.v.:** Ueber die Constitution des Euxanthons, in: Ber. 27 (1894), S. 1989-1993.
- Kostanecki, St.v./Nessler, B.:** Ueber einige Oxyxanthone, in: Ber. 24 (1891), S. 3980-3984.
- Kratzert, W./Peichert, R.:** Farbstoffe (= Chemische Arbeitsbücher, Bd. 1), Heidelberg 1981.
- Krätz, O.:** Beilstein - Erlenmeyer. Briefe zur Geschichte der chemischen Dokumentation und des chemischen Zeitschriftenwesens (= Neue Münchner Beiträge zur Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften, Naturwissenschaftshistorische Reihe Bd. 2), München 1972.
- Krätz, O.:** Zur Geschichte der organisch-chemischen Formelschreibweise, in: Pheysis 15 (1973a), S. 157-177.
- Krätz, O.:** Der Chemiker in den Gründerjahren, in: E. Schmauderer (Hrsg.): Der Chemiker im Wandel der Zeiten. Skizzen zur geschichtlichen Entwicklung des Berufsbildes, Weinheim 1973b, S. 259-284.
- Krätz, O.P.:** Historische Experimente (1870): William Henry Perkin, sen.: Darstellung von Anthrachinon aus Anthracen im Technikumsmaßstab für die Alizarinsynthese, in: Chem. Exp. Didakt. 1 (1975a), S. 193-198.
- Krätz, O.P.:** Historische Experimente (1868/70): Carl Graebe und Heinrich Caro: Darstellung von Alizarin aus bromiertem Anthrachinon bzw. aus β -Anthrachinon-sulfonsäure, in: Chem. Exp. Didakt. 1 (1975b), S. 281-286.
- Krätz, O.:** Historische Experimente (1846). Hermann Kolbe und Robert Wilhelm Bunsen: Eudiometrische Analysen von Grubengas, in: Chem. Exp. Didakt. 3 (1977), S. 31-36.
- Krätz, O.P./Priesner, C.:** Liebigs Experimentalvorlesung. Vorlesungsbuch und Kekulé's Mitschrift, Weinheim/Deerfield Beach/Basel 1983.
- Krause, R.:** Enzyklopädie der Mikroskopischen Technik, Berlin 1926.
- Kröhnke, F.:** Organische Chemiker der Universität Berlin, in: Nachrichten aus Chemie und Technik 9 (1961), S. 240-241; S. 255-257.
- Krüll, C.:** Historische Experimente (um 1905): "Denk-Experimente" zum Benzolring - aus Manuskripten Hermann Staudingers, in: Chem. Exp. Didakt. 2 (1976), S. 441-448.
- Krönitz, D.J.G.:** Ökonomisch-technologische Encyklopädie, Band 126, Berlin 1818.
- Krug, K.:** Zum Verhältnis von Chemie und chemischer Industrie zur Zeit von Carl Schorlemmer, in: Wissenschaftliche Zeitschrift TH Leuna-Merseburg 26 (1984), S. 378-390.
- Krug, K.:** Zur Entwicklungsgeschichte der Verfahrenstechnik von den Anfängen bis zu ihrer Emanzipation (Thesen), in: NTM 22 (1985), Heft 2, S. 51-59.

Krzymowski, R.: Die landwirtschaftlichen Wirtschaftssysteme Elsaß-Lothringens, Guebwiller 1914.

Kühn, H.: Erhaltung und Pflege von Kunstwerken und Antiquitäten mit Materialkunde und Einführung in künstlerische Techniken, Bd. 1, München 1974.

Kühn, H./Roosen-Runge, H./Straub, R.E./Koller, M.: Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken, Bd. 1 (Farbmittel, Buchmalerei, Tafel- und Leinwandmalerei), Stuttgart 1984.

Das Laboratorium. Eine Sammlung von Abbildungen und Beschreibungen zum Behuf der practischen und physikalischen Chemie, Heft 36, Weimar 1835.

Ladenburg, A.: Bemerkungen zur aromatischen Theorie, in: Ber. 2 (1869), S. 140-142.

Ladenburg, A.: Theorie der aromatischen Verbindungen, Braunschweig 1876.

Larder, D.F.: Historical Aspects of the Tetrahedron in Chemistry, in: J. Chem. Educ. 44 (1967a), S. 661-666.

Larder, D.F.: Alexander Crum Brown and his Doctoral Thesis of 1861, in: Ambix 14 (1967b), S. 112-132.

Lassar-Cohn, E.: Königsberg und das Alizarin, in: Königsberg in der Naturforschung und Medizin. Den Teilnehmern an der 82. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte gewidmet von der Königsberger Allgemeinen Zeitung, Königsberg 1910, S. 31-37.

Lassar-Cohn, E.: Die Schwefelsäure und ihre Bedeutung in der chemischen Industrie, in: Prometheus 27 (1916), S. 817-820; S. 838-842.

Laurent, A.: Sur un nouveau Moyen de préparer la Naphtaline et sur son analyse, in: Ann. Chim. Phys. 49 (1832), S. 214-221.

Lautemann, E.: Ueber die Reduction der Chinasäure zu Benzoessäure und die Verwandlung derselben in Hippursäure im thierischen Organismus, in: Ann. 125 (1863), S. 9-13.

Lauterbach, F.: Geschichte der in Deutschland bei der Färberei angewandten Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung des mittelalterlichen Waidbaues, Leipzig 1905.

Leicester, H.M.: Kekulé, Butlerov, Markovnikov: Controversies on chemical structure from 1860 to 1870, in: Benfey (1966), S. 13-23.

Lerner, F.: Bürgersinn und Bürgertat. Geschichte der Frankfurter Polytechnischen Gesellschaft 1816-1966, Frankfurt 1966.

Le Royer, A.: Ueber β -Dichlorphtalsäure, in: Ann. 238 (1887), S. 350-361.

Levere, T.H.: Affinity or Structure: An early Problem in Organic Chemistry, in: Ambix 17 (1970), S. 111-126.

- Levere, T.H.:** Affinity and Matter. Elements of Chemical Philosophy 1800-1865, Oxford 1971.
- Levinstein, H.:** The Dyestuffs Industry and the State, in: JSDC 42 (1926), S. 213-218.
- Levinstein, I.:** The Development and Present State of the Alizarin Industry, in: J. Soc. Chem. Ind. 2 (1883), S. 213-227.
- Lieberkühn, N.:** Ueber Knochenwachsthum, in: Archiv f. Anatomie, Physiologie und wissenschaftliche Medicin (1864), S. 598-613.
- Liebermann, C.:** Ueber eine neue Zersetzungsweise des Rosanilins, in: Ber. 5 (1872), S. 144-147.
- Liebermann, C.:** Zur Zersetzung des Rosanilins mit Wasser, in: Ber. 6 (1873), S. 951-953.
- Liebermann, C.:** Ueber Dioxybenzophenon aus Rosanilin, in: Ber. 11 (1878), S. 1434-1438.
- Liebermann, C.:** Zur Zersetzung des Rosanilins mit Wasser, in: Ber. 16 (1883), S. 1927-1931.
- Liebig, J.:** Ueber das Studium der Naturwissenschaften und über den Zustand der Chemie in Preußen, Braunschweig 1840.
- Liebig, J.:** Chemische Briefe, 3. Aufl., Heidelberg 1851.
- Liefmann, R.:** Cartels, Concerns, Trusts, London 1932.
- Limpricht, H.:** Lehrbuch der organischen Chemie, Braunschweig 1862.
- Lockemann, G.:** Der chemische Unterricht an den deutschen Universitäten im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts, in: J. Ruska (Hrsg.): Studien zur Geschichte der Chemie, Festgabe Edmund O. von Lippmann, Berlin 1927, S. 148-158.
- Lockemann, G.:** Robert Wilhelm Bunsen. Lebensbild eines deutschen Naturforschers (= Große Naturforscher Bd. 6), Stuttgart 1949.
- Löber, G.:** Acridine - ihre physikochemische und biochemische Bedeutung. Eine Betrachtung anlässlich der Entdeckung des Acridins vor 100 Jahren, in: Z. Chem. 11 (1971), S. 92-102; S. 135-145.
- Luckenbach, R./Sunkel, J.:** Das wissenschaftliche Handbuch. 100 Jahre Beilstein, in: Die Naturwissenschaften 68 (1981), S. 53-55.
- Lundgreen, P.:** Education for the science-based industrial state? The case for nineteenth-century Germany, in: History of Education 13 (1984), S. 59-67.
- Lunge, G.:** Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks, 3. Aufl., Braunschweig 1888.

- Lunge**, G.: Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige, 3. Aufl., Bd. 1: Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation (= P.A. Bolley/K. Birnbaum (Hrsg.): Handbuch der chemischen Technologie N.F. 12), Braunschweig 1903.
- Luthmer**, H.A.: Die Handelsgewächse des Unter-Elsass, Teil I, Strassburg 1915.
- Mach**, E.: Die Entwicklung in der Gestaltung chemischer Werke seit 1865, am Beispiel der BASF, in: Chemie-Ingenieur-Technik 35 (1963), S. 133-142.
- Mackle**, H.: The Evolution of Valence Theory and Bond Symbolism, in: J. Chem. Educ. 31 (1954), S. 618-625.
- Manegold**, K.-H.: Universität, Technische Hochschule und Industrie. Ein Beitrag zur Emanzipation der Technik im 19. Jahrhundert (= Schriften zur Wirtschafts- und Sozialgeschichte Bd. 16), Berlin 1970.
- Maquenne**, L.: La Nomenclature chimique au congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences en 1893, in: Revue générale des Sciences pures et appliquées 4 (1893), S. 557-560.
- Marckwald**, W.: Die Benzoltheorie (= Sammlung Chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. 2, Heft 1), Stuttgart 1897.
- Martius**, C.A./Griess, P.: Notiz über eine dem Alizarin isomere Verbindung aus Naphtalin, in: Ann. 134 (1865), S. 375-379.
- Mason**, H.S.: History of the Use of Graphic Formulas in Organic Chemistry, in: ISIS 34 (1942/43), S. 346-354.
- Matschoss**, C.: Geschichte der Königlich Preussischen Technischen Deputation für Gewerbe. Zur Erinnerung an das 100jährige Bestehen 1811-1911, in: Jahrbuch d. Vereins dt. Ingenieure 3 (1911), S. 239-275.
- Matthes**, H.: 150 Jahre pharmazeutische Chemie an der Universität Königsberg, in: Pharmazeut. Ztg. 73 (1928), S. 1041-1052.
- Matthews**, M.H.: The Development of the Synthetic Alkali Industry in Great Britain by 1823, in: Ann. Sci. 33 (1976), S. 371-382.
- Mauskopf**, S.H.: The Atomic Structural Theories of Ampère and Gaudin: Molecular Speculation and Avogadro's Hypothesis, in: ISIS 60 (1969), S. 61-74.
- Meinel**, Ch.: Die Chemie an der Universität Marburg seit Beginn des 19. Jahrhunderts. Ein Beitrag zu ihrer Entwicklung als Hochschulfach (= Academia Marburgensis Bd. 3), Marburg 1978.
- Mellior**, C.M./Cardwell, D.S.L.: Dyes and Dyeing 1775-1860, in: BJHS 1 (1963), S. 265-279.
- Melzer**, W.: Geschichte des deutschsprachigen chemischen Wörterbuches im 19. Jahrhundert. Diss. Math. Hamburg 1971.
- Melzer**, W.: Zur Geschichte der deutschsprachigen chemischen Wörterbücher im 19. Jahrhundert, in: Rete 2 (1974), Heft 2, S. 183-195.

- Menzl, K.:** Die Keime der organisch-chemischen Industrie in Basel, in: Tradition 4 (1959), S. 69-73.
- Merz, V.:** Ueber die Monosulfosäuren des Naphtalins, in: Zs.f. Chem. 11 (= N.F. 4) (1868), S. 393-399.
- Merz, V./Weith, W.:** Ueber die Aetherificirung der Phenole, in: Ber. 14 (1881), S. 187-202.
- Meyer, E.v.:** Die Karlsruher Chemiker-Versammlung im Jahre 1860, in: J. prakt. Chem. 191 (= N.F. 83) (1911a), S. 182-189.
- Meyer, E.v.:** Carl Graebe zum 70. Geburtstag, in: Zs. f. angew. Chem. 24 (1911b), S. 321-322.
- Meyer, R.:** Einleitung in das Studium der Aromatischen Verbindungen. Separatdruck aus Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie. II. Theil, Leipzig/Heidelberg 1882.
- Meyer, R.:** Victor Meyer. Leben und Wirken eines deutschen Chemikers und Naturforschers 1848-1897 (= Grosse Männer, Bd. 4), Leipzig 1917.
- Meyer, R.:** Emil Erlenmeyer (1825-1909) als Chemietheoretiker und sein Beitrag zur Entwicklung der Strukturchemie, Diss. hum. biol. Universität München 1984.
- Meyer, V.:** Die Thiophengruppe, Braunschweig 1888.
- Meyer, V.:** Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung. Vortrag, gehalten in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 28. Januar 1890, Heidelberg 1890.
- Meyer, V./Jacobson, P.:** Lehrbuch der Organischen Chemie in zwei Bänden, Bd. 2, Teil I, Leipzig 1902.
- Meyer, V./Janny, A.:** Ueber stickstoffhaltige Acetonderivate, in: Ber. 15 (1882), S. 1164-1167.
- Meyer-Thurow, G.:** The Industrialization of Invention: A Case Study from the German Chemical Industry, in: ISIS 73 (1982), S. 363-381.
- Mieck, I.:** Preußische Gewerbepolitik in Berlin, 1806-1844, Berlin 1965.
- Mitscherlich, E.:** Chlorbenzin und Chlorbenzid, in: Pogg. Ann. Phys. 35 (1835), S. 370-374.
- Möhres, F.P.:** Purpur, in: Die BASF 12 (1962), S. 163-167.
- Mohr, E.:** Zur Erinnerung an Ernst v. Meyer, in: J. prakt. Chem. 203 (= N.F. 95) (1917), S. 1-36.
- Montagne, V.:** Essai Historique sur la Culture de la Garance à Haguenau, Diss. Faculté de Droit et des Sciences Politiques, Strasbourg 1930.

- Morris, L.E.:** The Genius of Perkin. Story of his Discovery and the Courageous Venture by which he founded the Coal-Tar Dyestuffs Industry, in: The Dyer, Textile Printer, Bleacher and Finisher 115 (1956), S. 747-764.
- Müller, B.:** Frankfurt-Amerika. Alte und neue Beziehungen, Frankfurt 1926.
- Müller, M.:** Aus dem Leben und Wirken des Chemikers und Hochschullehrers August Wilhelm von Hofmann (1818-1892) (= Beiträge zur Geschichte der Humboldt-Universität zu Berlin, Nr. 4), Berlin 1981.
- Mukharji, T.N.:** Piuri or "Indian Yellow", in: J. Soc. Arts 32 (1883), S. 16-17.
- Mull, Ch.:** Une industrialisation manquée: Histoire économique et sociale de Haguenau depuis la Révolution jusqu'à la guerre de 1870. Diss. Universität Strasbourg 1974.
- Murgulescu, I.G.:** Sur l'histoire de la chimie physique, in: Noesis 9 (1984), S. 61-67.
- Nagel, A.v.:** Aus den Anfängen moderner Chemieforschung. Carl Graebe - Carl Liebermann, in: K. Stephenson/A. Scharff (Hrsg.): Darstellungen und Quellen zur Geschichte der deutschen Einheitsbewegung im 19. und 20. Jahrhundert, Bd. 7, Heidelberg 1967, S. 96-116.
- Neue Deutsche Biographie (NDB):** Herausgegeben von der Historischen Kommission bei der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Bd. 1-14, Berlin 1953-1985.
- Nietzki, R.:** Chemie der Organischen Farbstoffe, Berlin 1889.
- Nietzki, R.:** Chemie der Organischen Farbstoffe, 3. Aufl., Berlin 1897.
- Nixdorff, H./Müller, H.:** Weiße Westen - Rote Roben. Von den Farbordnungen des Mittelalters zum individuellen Farbgeschmack, Katalog zur Sonderausstellung 10.12.1983 bis 11.3.1984, Staatliche Museen Preußischer Kulturbesitz, Museum für Völkerkunde und Museum für Deutsche Volkskunde, Berlin 1983.
- Nottebohm, F.W.:** Chronik der Königlichen Gewerbe-Akademie zu Berlin. Festschrift zur Feier des fünfzigjährigen Bestehens der Anstalt, Berlin 1871.
- Nungesser, T.:** Das Färben von Leder. Überblick über Geschichte und heutigen Stand der Lederfärberei, in: Die BASF 20 (1970), S. 125-132.
- Nye, M.J.:** Berthelot's Anti-Atomism: A "Matter of Taste"?, in: Ann. Sci. 38 (1981), S. 585-590.
- Oberdorffer, K. (Hrsg.):** Ludwigshafener Chemiker, Düsseldorf 1960.
- Ostermayer, E./Fittig, R.:** Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer, in: Ber. 5 (1872), S. 933-937.
- Palmade, G. (Hrsg.):** Das bürgerliche Zeitalter (= Fischer Weltgeschichte, Bd. 27), Frankfurt/M. 1974.

- Palmer, W.F.: A History of the Concept of Valency to 1930, Cambridge 1965.
- Partington, J.R.: A History of Chemistry, Vol. IV, London 1964.
- Peeters, A.: Les Plantes Tinctoriales dans l'Economie du Vaucluse au XIXe Siècle, in: Etudes Rurales (1975), No. 60, S. 41-54.
- Peetz, H. (Hrsg.): "Nicht ohne uns!". Arbeiterbriefe, Berichte und Dokumente zur chemischen Industrialisierung von 1760 bis heute, Frankfurt/M. 1981.
- Perkin, W.H.: On the Aniline or Coal Tar Colours. Lecture 1: Coal Tar, Benzol, Nitrobenzol, Aniline, and Aniline Purple of Mauve, in: J. Soc. Arts 1 (1869), S. 99-105; Lecture 2: Mauve, Magenta, and some of their Derivatives, in: J. Soc. Arts 17 (1869), S. 109-114; Lecture 3: Various Aniline, Phenol, and Naphthalin Colours - Application of the Coal Tar Colours to the Arts, in: J. Soc. Arts 17 (1869), S. 121-126.
- Perkin, W.H.: The History of Alizarin and Allied Colouring Matters, and their Production from Coal Tar, in: J. Soc. Arts 27 (1879a), S. 572-601.
- Perkin, W.H.: Zur Geschichte des Alizarins und verwandter Farbstoffe, in: Chem. Ind. 2 (1879b), S. 347-351.
- Perkin, W.H.: Ueber die Darstellung von Diphenylenketonoxyd, in: Ber. 16 (1883), S. 339-340.
- Perkin, W.H.: The Origin of the Coal-Tar Colour Industry, and the Contributions of Hofmann and his Pupils (Hofmann Memorial Lecture), in: J. Chem. Soc. London 69 (1896), S. 596-637.
- Perold, G.W.: 1965: The Centenary of a Formula: Kekulé's Theory, in: Spectrum 3 (1965), S. 133-137.
- Petraczek, J.: Ueber Aldoxime, in: Ber. 15 (1882), S. 2783-2786.
- Petraczek, J.: Ueber die Aldoxime, in: Ber. 16 (1883), S. 823-829.
- Philips, J.P.: Liebig und Kolbe, Critical Editors, in: Chymia 11 (1966), S. 89-97.
- Pictet, A.: Souvenirs et travaux d'un Chimiste, Neuchatel 1941.
- Pieper, W.: Seligmann Ladenburg als Finanzier der BASF. Ein Beitrag zum Verhältnis des Unternehmers zum Finanzier im 19. Jahrhundert, in: Tradition 12 (1967), S. 553-575.
- Pinnow, H.: 75 Jahre Werksgeschichte Höchst [Rückentitel] Zur Erinnerung an die 75. Wiederkehr des Gründungstages der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, München 1938.
- Ploss, E.: Purpurfärben in der Antike, in: Die BASF 12 (1962), S. 168-171.
- Ploss, E.E.: Ein Buch von alten Farben, 2. Aufl., München 1967.

- Poggendorff, J.Ch.:** Biographisch-litterarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften. Bd. I - VIIb/5, Leipzig/Berlin 1863-1975.
- Pohl, H./Schaumann, R./Schönert-Rühlk, F.:** Die chemische Industrie in den Rheinlanden während der industriellen Revolution. Bd. 1: Die Farbenindustrie (= Zs. f. Unternehmensgeschichte, Beiheft 18), Wiesbaden 1983.
- Ponting, K.G.:** Important Natural Dyes of History, in: *Industrial Archaeology Review* 2 (1978), S. 154-159.
- Potapov, V.M.:** Zur Entwicklung der Stereochemie, in: *NTM* 16 (1978), Heft 1, S. 49-68.
- Potter, O.:** Auguste Laurent's Contributions to Chemistry, in: *Ann. Sci.* 9 (1953), S. 271-280.
- Priesner, C.:** Zur Entwicklung der Atom- und Moleküldefinition in der Chemie im 19. Jahrhundert, in: C. Schönbeck (Hrsg.): *Atomvorstellungen im 19. Jahrhundert*, Paderborn 1982, S. 7-33.
- Rabkin, Y.M.:** La chimie et le pétrole: Les débuts d'une liaison, in: *Rev. Hist. Sci.* 30 (1977), S. 303-336.
- Rampaud, J.:** La Garance dans le Comtat Venaissin ou l'extraordinaire fortune d'une plante tinctoriale, in: *Etudes Vauclusiennes* 30 (1982), No. 27, S. 1-12.
- Ramsay, O.B.:** Molecules in three Dimensions; Teil 1, in: *Chemistry* 47 (1974), Heft 1, S. 6-9; Teil 2, in: *Chemistry* 47 (1974), Heft 2, S. 6-11.
- Ramsay, O.B.:** Why Did Adolf Baeyer Propose a Planar, Strained Cyclohexane Ring, in: *J. Chem. Educ.* 54 (1977), S. 563.
- Ramsay, O.B.:** Stereochemistry (= Nobel Prize Topics in Chemistry. A Series of Historical Monographs on Fundamentals of Chemistry), London/Philadelphia/Rhine 1981.
- Rasch, G.:** 100 Jahre Benzoltheorie, in: *Pharmazeutische Zentralhalle* 104 (1965), S. 147-163.
- Rasch, G.:** Zur Schreibweise chemischer Formeln. Eine geschichtliche Betrachtung, in: *Z. Chem.* 6 (1966), S. 297-311.
- Rectanus, H.:** Die preußische Patentgesetzgebung von 1796 bis zur Reichspatentgesetzgebung, in: *Zs. d. Vereins dt. Ingenieure* 78 (1934), S. 657-660.
- Redtenbacher, R.:** Erinnerungsschrift zur siebenzigjährigen Geburtstagsfeier F [erdinand] Redtenbachers. Biographische Skizze und Festbericht, München 1879.
- Reiller, J.:** Les Transformations de l'Agriculture Vauclusienne depuis de Début du XIXme Siècle et l'Action des Pouvoirs Publics, Avignon 1945.
- Reingold, N.:** Science, Scientists, and Historians of Science, in: *Hist. Sci.* 19 (1981), S. 274-283.

- Reinking, K./Atayolu, S.:** Zur Entstehung und Frühgeschichte des Türkischrots, in: Melliland Textilberichte 18 (1937), S. 382-384; S. 459-460; S. 532.
- Reishaus, H.:** Der Einfluß der Chemiemonopole auf die Aufgabenstellung der Chemisch-Technischen Reichsanstalt während der Weimarer Republik, in: NTM 9, Heft 2, S. 34-48.
- Remane, H.:** Hermann Kolbe - einer der hervorragendsten Vertreter der organischen Chemie des 19. Jahrhunderts, in: Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft in der DDR 31 (1984), S. 236-242.
- Remane, H./Hantschmann, A./Weißfeld, M.:** Hermann Kolbe und sein Beitrag zur Chemie des 19. Jahrhunderts, in: Z. Chem. 24 (1984), S. 393-403.
- Rheinboldt, H.:** Bunsens Vorlesung über Allgemeine Experimentalchemie, in: Chymia 3 (1950), S. 223-241.
- Richarz, M. (Hrsg.):** Jüdisches Leben in Deutschland. Selbstzeugnisse zur Sozialgeschichte 1780-1871, New York 1976.
- Richter, R.:** Ueber Carbonyldiphenyloxid und Oxydiphenylenketon, zwei aus Salicylsäure entstehende Ketone ($C_{16}H_{10}O$)CO, und deren Derivate, in: J. prak. Chem. 136 (= N.F. 28) (1883), S. 273-309.
- Riedel, C.:** Zur Kenntnis der Carbonsäuren des Chinolins und des Pyridins, in: Ber. 16 (1883), S. 1609-1616.
- Rinard, R.G.:** Carl Graebe, in: DSB 5 (1972), S. 488-489.
- Ritzel, H.:** Bilder zur Praunheimer Geschichte. 2. Aufl., Frankfurt 1971.
- Rocke, A.J.:** The Reception of Chemical Atomism in Germany, in: ISIS 70 (1979), S. 519-536.
- Rocke, A.J.:** Kekulé, Butlerov, and the Historiography of the Theory of Chemical Structure, in: BJHS 14 (1981), S. 27-57.
- Rocke, A.J.:** Chemical Atomism in the Nineteenth Century, Columbus 1984.
- Rocke, A.J.:** Hypothesis and Experiment in the Early Development of Kekulé's Benzene Theory, in: Ann. Sci. 42 (1985), S. 355-381.
- Rose, R.E.:** Growth of the Dyestuffs Industry: The Application of Science to Art, in: J. Chem. Educ. 3 (1926), S. 973-1007.
- Rossier, P.:** Coup d'oeil sur l'Histoire des Sciences exactes à Genève, in: Rev. Hist. Sci. 6 (1953), S. 231-249.
- Rossiter, M.W.:** "Women's Work" in Science (1880-1910), in: ISIS 71 (1980), S. 381-398.
- Rossmann, H./Grill, W.:** Zur Toxikologie des Dimethylsulfats, in: Zentralblatt f. Arbeitsmedizin und Arbeitsschutz 2 (1852), S. 72-75.

- Roussy, A.: L'Université de Genève. Notice historique, Genève 1918.
- Rowe, F.M.: Perkin Centenary Lecture. The Life and Work of Sir William Henry Perkin, in: JSDC 54 (1938), S. 551-562.
- Ruchon, F.: Histoire politique de Genève (1813-1907), 2 Bde., Genève 1953.
- Rürup, R.: Wissenschaft und Gesellschaft. Beiträge zur Geschichte der Technischen Universität Berlin 1879-1979, 2 Bde., Berlin/Heidelberg/New York 1979.
- Ruske, W.: Berliner Chemiker aus vier Jahrhunderten, in: Z. Chem. 1 (1961), S. 73-84.
- Ruske, W.: Anfänge der Berliner chemischen Industrie, in: Chemie-Ingenieur-Technik 37 (1965a), S. A201-A205.
- Ruske, W.: August Kekulé und die Entwicklung der chemischen Strukturtheorie, in: Die Naturwissenschaften 52 (1965b), S. 485-489.
- Ruske, W.: 100 Jahre Deutsche Chemische Gesellschaft, Weinheim 1967.
- Ruske, W.: Zur Geschichte der technischen Chemie in Berlin, in: Rürup (1979), Bd. 2, S. 153-176.
- Russell, C.A.: The History of Valency, Leicester 1971.
- Sabatier, P./Senderens, J.-B.: Hydrogénation de divers carbures aromatiques, in: Compt. Rend. Acad. Sciences 132 (1901), S. 1254-1257.
- Sachtleben, R.: Benzol, seine Geschichte und Bedeutung, in: Die BASF 1 (1964), S. 22-27.
- Sack, E.: Le Centenaire de la Découverte de la Fuchsine, in: Chimie & Industrie 80 (1958), S. 720-728.
- Saftien, K.: Kekulé als Gutachter, in: Die BASF 15 (1965), S. 190-198.
- Saltzmann, M.D.: Benzene and the Triumph of the Octet Theory, in: J. Chem. Educ. 51 (1974), S. 498-502.
- Salzmann, M./Wichelhaus, H.: Zur Kenntniss des Euxanthon, in: Ber. 10 (1877), S. 1397-1403.
- Saytzeff, C.: Ueber Paraoxybenzoesäure, Zersetzungsproduct der Anissäure durch Jodwasserstoffsäure, in: Ann. 127 (1863), S. 129-137.
- Schaefer, G.: Zur Geschichte der Türkischrotfärberei, in: Ciba-Rundschau 47 (1940a), S. 1723-1732.
- Schaefer, G.: Der Anbau und die Veredelung der Krappwurzel, in: Ciba-Rundschau 47 (1940b), S. 1714-1722.
- Schelar, V.M.: Alternatives to the Kekulé Formula for Benzene: The Ladenburg Formula, in: Benfey (1966), S. 163-193.

- Scheurer, A.:** Zur Geschichte des Alizarinblau, in: Dingler's Polytechnisches Journal 253 (1884), S. 297-299.
- Schieder, Th.:** Vom Deutschen Bund zum Deutschen Reich 1815-1871 (= B. Gebhardt (Hrsg.): Handbuch der deutschen Geschichte, Bd. 15), 7. Auflage, München 1982.
- Schiemenz, G.P.:** August Wilhelm Hofmann und die Nomenklatur der organischen Verbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe, in: Naturwiss. Rdsch. 39 (1986), S. 417-425.
- Schmauderer, E.:** Die Stellung des Wissenschaftlers zwischen chemischer Forschung und chemischer Industrie im 19. Jahrhundert (= Veröffentlichungen des Forschungsinstituts des Deutschen Museums für die Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, Reihe A, Nr. 44), Düsseldorf 1969.
- Schmauderer, E.:** Der Einfluss der Chemie auf die Entwicklung des Patentwesens in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts, in: Tradition 16 (1971a), S. 144-176.
- Schmauderer, E.:** Leitmodelle im Ringen der Chemiker um eine optimale Ausformung des Patentwesens auf die besonderen Bedürfnisse der Chemie während der Gründerzeit, in: Chemie-Ingenieur-Technik 43 (1971b), S. 531-540.
- Schmidt, A.:** Die Zinkerz-Lagerstätten von Wiesloch (Baden), in: Verhandl. d. naturhist.-medizin. Vereins zu Heidelberg N.F. 2 (1880), S. 369-490.
- Schmidt, J.:** Über Chinone und chinoide Verbindungen (= Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. 11, Heft 10/11), Stuttgart 1907.
- Schmidt, R.E.:** Die Alizarinfarbstoffe, in: Geschichte und Entwicklung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld in den ersten 50 Jahren, München 1918, S. 69-110.
- Schmidt, R.E.:** Kurzer Überblick über die Entwicklung der Anthrachinonfarbstoffe, in: Zs. f. angew. Chem. 41 (1928), S. 41-46; S. 80-85.
- Schmidt, W.:** Die frühen Weltausstellungen und ihre Bedeutung für die Entwicklung der Technik, in: Technikgeschichte 34 (1967), S. 164-178.
- Schmitz, R.:** Die deutschen Pharmazeutisch-Chemischen Hochschulinstitute. Ihre Entstehung und Entwicklung in Vergangenheit und Gegenwart, Ingelheim/Rh. 1969.
- Scholz, H.:** Zur Wissenschaftsstrategie von Emil Fischer, in: NTM 21 (1984), Heft 1, S. 91-98.
- Schröder-Werle, R.:** Chronik zur Geschichte der Technischen Universität Berlin, in: Rürup (1979), Bd. 2, S. 1-37.
- Schubarth, E.L.:** Handbuch der technischen Chemie. Zum Gebrauch beim Unterricht im Königl. Gewerbeinstitut und den Provinzial-Gewerbeschulen des preuß. Staats, 3. Aufl., Bd. 1-3, Berlin 1839-1840.

- Schlütt, H.-W.: Zum Berufsbild des Chemikers im Wilhelminischen Zeitalter, in: E. Schmauderer (Hrsg.): Der Chemiker im Wandel der Zeiten. Skizzen zur geschichtlichen Entwicklung des Berufsbildes, Weinheim 1973, S. 285-309.
- Schlütt, H.-W.: Guglielmo Körner (1839-1925) und sein Beitrag zur Chemie isomerer Benzolderivate, in: *Physis* 17 (1975), S. 113-125.
- Schlütt, H.-W.: Über die Einführung der Präfixe para-, meta- und ortho- in die chemische Nomenklatur, in: *Sudhoffs Archiv* 63 (1979), S. 123-135.
- Schultz, G.: Ueber Diphenyl, in: *Ann.* 174 (1874), S. 201-235.
- Schultz, G.: Die Chemie des Steinkohlentheers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe, Braunschweig 1882.
- Schultze, H.: Die Entwicklung der chemischen Industrie Deutschlands seit 1875, Halle 1908.
- Schunk, E./Roemer, H.: Ueber Anthrapurpurin und Flavopurpurin, in: *Ber.* 9 (1876), S. 678-682.
- Schuster, C.: Hochschulwissenschaft und Industrieforschung. Aus der Geschichte ihres Zusammenwirkens in der BASF, in: *Die BASF* 10 (1960), S. 92-96.
- Schuster, C.: Heinrich Caro. Aus Anlaß seines 50. Todestages am 10. September 1960, in: *Tradition* 6 (1961), S. 49-64.
- Schuster, C.: Magenta-Krone, in: *Die BASF* 15 (1965), S. 123-129.
- Schuster, C.: Alizarin, in: *Die BASF* 19 (1969), S. 195-199.
- Schwedt, G.: Carl Remigius Fresenius und seine analytischen Lehrbücher - ein Beitrag zur Lehrbuchcharakteristik in der analytischen Chemie, in: *Zs. f. analyt. Chem.* 315 (1983), S. 395-401.
- Schweizer, H.R.: Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964.
- Sementsov, A.: The Eightieth Anniversary of the Asymmetrical Carbon Atom, in: *American Scientist* 43 (1955), S. 97-100.
- Sementsov, A.: The Spatial Configuration of the Benzene Molecule and the End of the Kekulé Formula, in: *Benfey* (1966), S. 72-80.
- Sementsov, A.: Who proposed the Dewar Formula of Benzene?, in: *J. Chem. Educ.* 43 (1966b), S. 141.
- Sequin-Frey, M.: The Chemistry of Plant and Animal Dyes, in: *J. Chem. Educ.* 58 (1981), S. 301-305.
- Skraup, Z.H.: Eine Synthese des Chinolins, in: *Monatshefte für Chemie* 1 (1880), S. 316-318.
- Snelders, H.A.M.: The birth of Stereochemistry. An Analysis of the 1874-Papers of J.H. van't Hoff and J.A. Le Bel, in: *Janus* 60 (1973), S. 261-278.

- Snelders, H.A.M.:** J.H. van't Hoff's Research School in Amsterdam (1877-1895), in: Janus 71 (1984), S. 1-30.
- Sonnemann, R.:** Der Einfluß des Patentwesens auf die Herausbildung von Monopolen in der deutschen Teerfarbenindustrie (1877-1904). Habil. rer. oec., Halle/Saale 1963.
- Sonntag, O.:** Religion and Science in the Thought of Liebig, in: Ambix 24 (1977), S. 159-169.
- Sorms, B.:** Clemens Winkler - sein Wirken für eine wissenschaftlich-chemische Technologie gegen Ende der Industriellen Revolution in Deutschland, in: NTM 15 (1978), Heft 2, S. 48-56.
- Sorms, B.:** Die Herausbildung der chemischen Technologie zu einer Wissenschaft, in: Dresdener Beiträge zur Geschichte der Technikwissenschaften, Heft 1, TU Dresden 1980, S. 99-114.
- Spiegel, A.:** Ueber die Euxanthinsäure, in: Ber. 15 (1882), S. 1964-1969.
- Staab, H.A.:** Hundert Jahre organische Strukturchemie, in: Angew. Chem. 70 (1958), S. 37-41.
- Staab, H.A.:** Zur Entstehung des Neuen in den Naturwissenschaften - dargestellt an einem Beispiel der Chemiegeschichte, in: Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Math.-naturwiss. Klasse. 1985, 1. Abh., Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo 1985.
- Stenhouse, J.:** Untersuchung einer gelben Substanz, welche unter dem Namen Purree von Indien kommt, in: Ann. 51 (1844), S. 423-431.
- Stephan, A.:** Veredelte und farbige Papiere, in: Die BASF 17 (1967), S. 55-60.
- Stock, A.:** Zur Kenntniss der Auramine, in: J. prakt. Chem. 125 (= N.F. 47) (1893), S. 401-413.
- Stock, A.:** Der internationale Chemiker-Kongreß Karlsruhe 3. bis 5. September 1860 vor und hinter den Kulissen, Berlin 1933.
- Stolle, E.:** Die einheimische und ausländische Patentgesetzgebung zum Schutze gewerblicher Erfindungen, Leipzig 1855.
- Stolz, R.:** Zur Geschichte synthetischer organischer Farbstoffe in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Zur Synthese von Di- und Triarylmethanfarbstoffen, Anthracen-, Anthrachinon-, Indigo- und Azofarbstoffen, in: NTM 1 (1980), Heft 2, S. 84-101; NTM 18 (1981a), Heft 1, S. 62-83; NTM 18 (1981b), Heft 2, S. 29-48.
- Stolz, R./Schwaiberg, R.:** The Correlation between Dye Chemistry and Pharmacy in creating the modern Chemotherapy, in: History and Technology 3 (1987), S. 193-203.
- Strahlmann, B.:** Carl Graebe, in: NDB 6 (1964), S. 705-706.

- Strube, J.:** Wechselbeziehungen zwischen der Entwicklung von chemischer Wissenschaft und chemischer Produktion (1830-1865), in: NTM 14 (1977), Heft 1, S. 47-58.
- Strube, I.:** Industrielle Revolution und Chemie - ihre Wechselbeziehung zwischen 1785 und 1860, in: NTM 15 (1978), Heft 2, S. 39-47.
- Strube, I.:** Chemie und Industrielle Revolution, in: Karl Lärmer (Hrsg.): Studien zur Geschichte der Produktivkräfte. Deutschland zur Zeit der Industriellen Revolution, Berlin (Ost) 1979, S. 69-123.
- Strube, W.:** Der Beginn der Chemiegeschichtsschreibung im 18. Jahrhundert in Deutschland, in: Beiheft zur Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin, Leipzig 1964, S. 154-163.
- Strube, W.:** Die chemischen Institute der Leipziger Universität in der Geschichte der Chemie des 18. und 19. Jahrhunderts, in: Chemische Technik 17 (1965), S. 65-69.
- Strutz, E.:** 175 Jahre Abr. Frowein jun., Abr. & Gebr. Frowein, Frowein & Co. A.G.. Ein Beitrag zur Wuppertaler Wirtschaftsgeschichte, Düsseldorf 1938.
- Stutzer, R.:** Das Fahlberg'sche Saccharin (Anhydroorthosulfaminbenzoesäure), Braunschweig 1890.
- Suter, H.:** Phthalsäureanhydrid. 100jährige Geschichte einer organischen Grundchemikalie, in: Die BASF 21 (1971), S. 38-45.
- Tarbell, D.St.:** The Chemical World of Paul Walden. Organic Chemistry from 1880-1935, in: J. Chem. Educ. 51 (1974), S. 7-9.
- Thackray, A.:** Science and Technology in the Industrial Revolution, in: Hist. Sci. 9 (1970), S. 76-89.
- Thomson, R.F.:** The Anthraquinone Dyes, in: JSDC 52 (1936), S. 237-247.
- Thornton, J.L./Wiles, A.:** William Odling, 1829-1921, in: Ann. Sci. 12 (1956), S. 288-295.
- Tiemann, F.:** Ueber die Beschlüsse des internationalen, in Genf vom 19. bis 22. April versammelten Congresses zur Regelung der chemischen Nomenclatur, in: Ber. 26 (1893), S. 1595-1631.
- Toepke, G./Hintzelmann, P.:** Die Matrikel der Universität Heidelberg, Bd. 6, (1846-1870), Heidelberg 1907.
- Treibs, A./Steinmetz, H.:** Über das Vorkommen von Anthrachinon-Farbstoffen im Mineralreich (Graebeit), in: Ann. 506 (1933), S. 171-195.
- Treibs, W.:** Zur Geschichte der Entwicklung der Chemie an der Universität Leipzig, in: Karl-Marx-Universität Leipzig 1409-1959, Bd. 1, Beiträge zur Universitätsgeschichte, Leipzig 1959, S. 464-480.
- Treue, W.:** Die Bedeutung der chemischen Wissenschaft für die chemische Industrie 1770-1870, in: Technikgeschichte 33 (1966), S. 25-51.

- Treue, W.:** Die Entwicklung der chemischen Industrie von 1770 bis 1870, in: Chemie-Ingenieur-Technik 39 (1967), S. 1002-1008.
- Treue, W.:** Unternehmer und Finanziers, Chemiker und Ingenieure in der chemischen Industrie im 19. Jahrhundert, in: H. Helbig (Hrsg.): Führungskräfte der Wirtschaft im neunzehnten Jahrhundert (1790-1914), Teil 2, Limburg 1977, S. 235-254.
- Turner, R.S.:** The Growth of Professional Research in Prussia, 1818 to 1848 - Causes and Context, in: Historical Studies in the Physical Sciences 3 (1971), S. 137-182.
- Turner, R.S.:** Justus Liebig versus Prussian Chemistry: Reflections on early institute-building in Germany, in: Historical Studies in the Physical Sciences 13 (1982), S. 129-162.
- Ullmann, F.:** Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1-12, 1. Aufl., Berlin/Wien 1914-1923.
- Ullmann, F.:** Encyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl., Bd. 1-25, Weinheim 1972-1984.
- Ullmann, F./Panchaud, L.:** Synthese des Euxanthons, in: Ann. 350 (1906), S. 108-117.
- Ullmann, F./Wenner, P.:** Ueber Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel, in: Ber. 33 (1900), S. 2476-2477.
- Ungewitter, C.:** Ausgewählte Kapitel aus der chemisch-industriellen Wirtschaftspolitik 1877-1927, Berlin 1927.
- Van Dorp, W.A.:** Ueber eine neue Synthese des Anthracens, in: Ber. 5 (1872), S. 1070-1072.
- Vaupel, E.:** Zur Entstehungsgeschichte der Graebe-Plakette von Hans Frei, in: Schweizerische Numismatische Rundschau 64 (1985), S. 183-199.
- Vaupel, E.:** Wolken oder Lorbeerkrantz? Die Geschichte einer Chemiker-Plakette aus den Sondersammlungen des Deutschen Museums, in: Kultur & Technik 10 (1986), S. 42-53.
- Verkade, P.E.:** A History of the Nomenclature of Organic Chemistry, Dordrecht/Boston/Lancaster 1985.
- Vogel, M.:** Die Entwicklung der Anilin-Industrie. Die Anilinfarben, ihre Entdeckung, Herstellung und technische Verwendung, Leipzig 1966.
- Volz, K.:** Krapp - Alizarin, in: Zs. f.d. gesamte Textil-Industrie 29 (1926), S. 699-700; S. 711-713.
- Vucinic, A.:** Mendeleev's Views on Science and Society, in: ISIS 58 (1967), S. 342-351.
- Wachsmuth, R.:** Der Physikalische Verein und seine Bedeutung für die Forschung, in: L. Brauer, A. Mendelssohn-Bartholdy, A. Meyer (Hrsg.): Forschungsinstitute. Ihre Geschichte, Organisation und Ziele, Bd. 2, Hamburg 1930, S. 238-242.

- Wachtel, C.:** Ueber die Wirkung ätzender Ester (unter Berücksichtigung der Gaskampfstoffe), in: Zs. f. experimentelle Pathologie und Therapie 21 (1920), S. 1-18.
- Wachter, V.:** Über die Konstitution des Benzols, in: Chem. Centralbl. (1890), Bd. 1, S. 457-461; S. 505-508; S. 561-565; S. 617-623.
- Waeser, B.:** Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. 3: Die Verarbeitung von Schwefeldioxyd auf Schwefelsäure (Kontaktverfahren), Braunschweig 1930.
- Wahl, A.:** Le Centenaire de la Découverte de l'Alizarine, in: Bull. Soc. Chim. France (Mémoires) 41 (1927), S. 1417-1442.
- Walden, P.:** Geschichte der organischen Chemie seit 1880. Zweiter Band zu C. Graebe: Geschichte der organischen Chemie, Berlin 1941 (Reprint: Berlin/Heidelberg/New York 1972).
- Walker, O.J.:** August Kekulé and the Benzene Problem, in: Ann. Sci. 4 (1939), S. 34-46.
- Wallach, O.:** Nachruf auf Carl Liebermann. 1. Persönlicher Teil, in: Ber. 51 (1918), S. 1135-1160.
- Watermann, R.:** Eudiometrie (1772-1805), in: Technikgeschichte 35 (1968), S. 293-319.
- Weber, S.:** Ueber die Giftigkeit des Schwefelsäuredimethylesters (Dimethylsulfates) und einiger verwandter Ester der Fettreihe, in: Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie 47 (1902), S. 113-127.
- Weißbach, H.:** Strukturdenken in der organischen Chemie, Berlin (Ost) 1971.
- Weissgal, M.W. (Hrsg.):** Chaim Weizmann. Statesman, Scientist, Builder of the Jewish Commonwealth, New York 1944.
- Welsch, F.:** Zur Herstellung künstlicher Farbstoffe im 19. Jahrhundert und deren Bedeutung für die Entwicklung der Chemie, in: Zs. f. Gesch. d. Naturwissenschaften, Technik u. Medizin 1 (1960), Heft 2, S. 81-103.
- Welsch, F.:** Die Anfänge der Rübenzuckerindustrie in Deutschland, in: NTM 2 (1965), Heft 6, S. 66-81.
- Welsch, F.:** Die Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und ihre Bedeutung für die Entwicklung der Chemie (1867-1892), in: NTM 4 (1967), Heft 10, S. 107-117.
- Welsch, F.:** Über die Entdeckung der Alizarinsynthese, in: Mitteilungsblatt der chemischen Gesellschaft in der DDR 16 (1969), S. 23-26.
- Welsch, F.:** Geschichte der chemischen Industrie. Abriß der Entwicklung ausgewählter Zweige der chemischen Industrie von 1800 bis zur Gegenwart (= Chemie für Lehrer, Bd. 13), Berlin (Ost) 1981.
- Welsch, F.:** Bemerkungen über die Zusammenarbeit der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron mit Wilhelm Ostwald und Walther Nernst, in: NTM 22 (1985), Heft 1, S. 77-82.

Weyer, J.: Neue Konzeption in der Chemiegeschichtsschreibung im 19. Jahrhundert: Trommsdorff, Hoeffter und Kopp, in: Rete 1 (1971), Heft 1, S. 33-50.

Weyer, J.: Chemiegeschichtsschreibung im 19. und 20. Jahrhundert, in: Sudhoffs Archiv 57 (1973), S. 171-194.

Weyer, J.: Chemiegeschichtsschreibung von Wiegand (1790) bis Partington (1970). Eine Untersuchung über ihre Methoden, Prinzipien und Ziele (= arbor scientiarum. Beiträge zur Wissenschaftsgeschichte. Reihe A: Abhandlungen, Bd. 3), Hildesheim 1974a.

Weyer, J.: 100 Jahre Stereochemie, ein Rückblick auf die wichtigsten Entwicklungsphasen, in: Angew. Chem. 86 (1974b), S. 604-611.

Weyer, J.: Van't Hoff, Kekulé und die Stereochemie, in: Janus 64 (1977), S. 217-230.

Weyer, J.: Die Entstehung der Organischen Chemie im 19. Jahrhundert - ein Überblick, in: *Disciplinae Novae: Zur Entstehung neuer Denk- und Arbeitsrichtungen in der Naturwissenschaft. Festschrift zum 90. Geburtstag von Hans Schimank.* (= Veröffentlichung d. Joachim Jungius-Gesellschaft der Wissenschaften Nr. 36), Göttingen 1979, S. 91-103.

Wichelhaus, H.: Sulfurieren, Alkalischmelze der Sulfosäuren, Esterifizieren, Leipzig 1911.

Wiedenmann, E.: "Die Konstruktion der richtigen Formel": Strukturaufklärung und Synthese des Indigblau, dargestellt an Hand des Briefwechsels Baeyer-Caro, 2 Bde., Diss. rer. nat. TU München 1978.

Wiegand, C.: Entwicklung des deutschen Patentwesens und Patentrechtes, insbesondere die Entwicklung der technisch-rechtlichen Begriffe unter besonderer Berücksichtigung der chemischen Industrie, in: Zs. f. angew. Chem. 40 (1927), S. 609-613.

Wijbenga, A./Hutzinger, O.: Chemicals, Man and the Environment. A Historic Perspective of Pollution and Related Topics, in: *Naturwissenschaften* 71 (1984), S. 239-246.

Wilcox, D.H.: Kekulé and the Dye Industry, in: **Benfey (1966)**, S. 24-71.

Willstätter, R.: Nekrolog auf Carl Graebe, in: Jahrbuch der Bayerischen Akademie der Wissenschaften 1919/30, München 1930, S. 24-26.

Willstätter, R.: Hundert Jahre "Liebig's Annalen der Chemie", in: Zs. f. angew. Chem. 45 (1932), S. 217-220.

Willstätter, R.: Aus meinem Leben. Von Arbeit, Muße und Freunden, 2. Aufl., Weinheim 1958.

Willstätter, R./Müller, F.: Zwei Formen von Orthochinon, in: Ber. 41 (1908), S. 2580-2586.

Willstätter, R./Pfannenstiehl, A.: Ueber o-Chinon, in: Ber. 37 (1904), S. 4744-4746.

Winkler, C.: Die Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation im Laufe des scheidenden Jahrhunderts, in: Zs. f. angew. Chem. (1900), S. 731-739.

Winkler, H.A.: Preussischer Liberalismus und Deutscher Nationalstaat. Studien zur Geschichte der Deutschen Fortschrittspartei 1861-1866 (= Tübinger Studien zur Geschichte und Politik Nr. 17), Tübingen 1964.

Wirth, U.: Anmerkungen zu einigen gesellschaftspolitischen Haltungen des Chemiehistorikers Paul Walden (1863-1957), in: NTM 20 (1983), Heft 2, S. 39-49.

Wislicenus, J.: Über die wichtigsten chemischen Errungenschaften des letzten Vierteljahrhunderts, in: Ber. 25 (1892), S. 3398-3410.

Witt, O.N.: Zur Kenntniss des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen, in: Ber. 9 (1876), S. 522-527.

Witt, O.N.: Ueber Derivate des α -Naphtols, in: Ber. 21 (1888), S. 321-325.

Witt, O.N.: Chemische Homologie und Isomerie in ihrem Einflusse auf Erfindungen aus dem Gebiete der organischen Chemie, Berlin 1889.

Witt, O.N.: Die Fortschritte in der Wollfärberei, in: Chemiker-Ztg. (1892a), S. 142-143; S. 251-253.

Witt, O.N.: Die Fortschritte in der Wollfärberei, in: Verhandl. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes (Sitzungsber.) 71 (1892b), S. 5-18.

Wizinger, R.: Alfred Kern (1850-1893) (= Historische Schriftenreihe der Sandoz AG 1), Hrsg. vom Werkarchiv der Sandoz AG, [o.O.]; [o.J.].

Wöhler, F.: Untersuchungen über das Chinon, in: Ann. 51 (1844), S. 145-163.

Wolff, J./Strecker, A.: Ueber die rothen Farbstoffe des Krapps, in: Ann. 75 (1850), S. 1-27.

Wolter, H.: Hundert Jahre "Chemie im Raum" - Van't Hoff als Begründer der Stereochemie, in: Praxis der Naturwissenschaften. Chemie. 23 (1974), S. 215-217.

Woroshow, N.N.: Grundlagen der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen, Berlin (Ost) 1966.

Woskresensky, A.: Ueber die Zusammensetzung der Chinasäure, in: Ann. 27 (1838), S. 257-270.

Wreden, F.: Ueber die Constitution des Naphtalin, in: Ber. 9 (1876), S. 590-592.

Wuppertaler Biographien (= Beiträge zur Geschichte u. Heimatkunde d. Wuppertals), Bd. 1ff., Wuppertal 1960ff.

Wurtz, A.: Transformation de carbures aromatiques en phénols, in: Compt. Rend. Acad. Sciences 64 (1867), S. 749-751.

Zevenhuisen, E.: Politische und weltanschauliche Strömungen auf den Versammlungen deutscher Naturforscher und Ärzte von 1848 bis 1871 (= Abhandlungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften, Heft 24), Berlin 1937.

Zimmermann, P.A.: Intuition und Phantasie beim Entdecken und Erfinden, in: Die BASF 14 (1964), S. 189-195.

Zimmermann, P.A.: Patentwesen in der Chemie. Ursprünge, Anfänge, Entwicklung, Ludwigshafen 1965.

Zimmermann, P.A.: Chemie-Politik-Fortschritt. Notizen zur Entwicklung eines Industriezweiges im Europa des 19. Jahrhunderts, in: Technikgeschichte 41 (1974), S. 53-67.

Zincke, Th.: Ueber die Einwirkung von Zink auf Gemische von aromatischen Haloidverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, in: Ber. 6 (1873), S. 137-139.

Zolliger, H.: Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Weinheim 1987.

ANHANG

1. Biographischer Anhang

Baeyer, A d o l f Johann Friedrich Wilhelm von
(* 31.10.1835, Berlin; + 20.8.1917, Starnberg)

Sohn eines bekannten Geodäten und Generalleutnants. Begann an der Berliner Universität Mathematik und Physik zu studieren. Nach drei Semestern Wechsel nach Heidelberg, um bei Bunsen Chemie zu treiben. 1857 Eintritt in das Heidelberger Privatlaboratorium von Kekulé. Nachdem er in Berlin mit einer Arbeit über die Arsenmethylverbindungen promoviert hatte, ging er mit Kekulé nach Gent, wo er bis 1860 blieb. Im Frühjahr 1860 Rückkehr nach Berlin, wo er am Gewerbeinstitut und der Kriegsakademie unterrichtete. Von Herbst 1865 bis Herbst 1869 war Graebe als Assistent in seinem Labor tätig und entdeckte hier zusammen mit Liebermann seine berühmte Alizarinsynthese. 1872 ging Baeyer als Ordinarius an die neue Reichsuniversität Straßburg. Mit Heinrich Caro, dem Direktor der BASF, bahnen sich die ersten fruchtbaren Beziehungen an. 1875 wurde Baeyer Nachfolger des verstorbenen Justus v. Liebig an der Universität München. 1885 wurde Baeyer geadelt, 1905 Chemie-Nobelpreis. Berühmte Untersuchungen über die Konstitution des Indigos, über die Konstitution des Benzols, hydroaromatische Verbindungen, Terpene, Pyrrol und Pyridinbasen, Kondensationsreaktionen, Oxoniumverbindungen usw.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 60-61; IV (1904), S. 54;
V (1925), S. 50; VI/1 (1936), S. 105.
Graebe, in: Zs. f. angew. Chem. 28 (1915), S. 433-437.
Willstätter, in: Zs. f. angew. Chem. 30 (1917), S. 229-231.
Klemm, in: NDB 1 (1953), S. 543-536.
Partington (1964), S. 775-788.
Gienapp, in: DSB 1 (1970), S. 389-391.

Blum, J o h a n n R e i n h a r d
(* 28.10.1802, Hanau; + 21.8.1883, Heidelberg)

1821-1825 Studium der Kameralwissenschaften in Heidelberg und Marburg, anschließend Studium der Mineralogie in Heidelberg, wo er promovierte und 1828 Privatdozent wurde. 1838 a.o. Prof., 1856-1877 o. Prof. der Mineralogie in Heidelberg und Direktor der dortigen akademischen Mineralien-Sammlung. Er erforschte die Beziehungen zwischen verschiedenen Mineralien und ihr jeweiliges Vorkommen. Graebe gehörte in Heidelberg zu seinen Studenten.

Biogr.: Poggendorff I (1863), S. 214; III (1898), S. 145-146.
v. Zittel, in: ADB 47 (1903), S. 22-23.

Bluntschli, J o h a n n Caspar
 (* 7.3.1808, Zürich; + 26.10.1881, Karlsruhe)

Studium der Rechtswissenschaft in Zürich, Berlin und Bonn, wo er 1829 promovierte. 1833 Professor des Römischen Rechts in Zürich. Er tat sich durch rege politische Tätigkeit hervor, die zum Ziel hatte, die Kantons- und Bundesverfassung zu reformieren. 1848 o. Prof. in München. 1861 folgte er einem Ruf nach Heidelberg, wo ihm neben der Professur ein Sitz in der badischen Ersten Kammer zugesichert wurde. Er nahm an den Sitzungen des deutschen Zollparlaments teil und gehörte, nachdem er sich durch kirchenpolitische Aktivität einen Namen gemacht hatte, 1864 zu den Mitbegründern des deutschen Protestantenvereins. Seit 1873 war er Abgeordneter und zuletzt Präsident der Zweiten Kammer. Wissenschaftlich beschäftigte er sich besonders mit Völkerrecht.

Biogr.: v. Konau, in: ADB 47 (1903), S. 29-39.
 Mitteis, in: NDB 2 (1955), S. 337-338.
 Herold, in: Große Schweizer (1938), S. 581-584.

Bohn, R e n é
 (* 7.3.1862, Dornach bei Mülhausen/Elsaß; + 6.3.1922, Mannheim)

Sohn eines Industriellen. Studierte am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich Chemie. Nach einer 1 1/2-jährigen Assistentenzeit bei Prof. Lunge promovierte er bei Prof. Heumann in Zürich mit einer Dissertation "Über einige Oxyazoderivate des Benzols". 1884 Anstellung bei der BASF als Chemiker für die Alizarinabteilung. Zahlreiche Alizarinfarbstoffe, die diese Farbstoffklasse wesentlich bereicherten, wurden von ihm entwickelt. Infolge seiner guten Beziehungen zu den Textilfärbern Mülhausens und einer mehrmonatigen Tätigkeit in einer der dortigen Kattundruckereien besaß er vorzügliche Kenntnisse der Färberei und Druckerei, so daß er den Färbern und Druckern neue Farbstoffe gleich zusammen mit technisch brauchbaren Anwendungsvorschriften liefern konnte: Bohn führte 1886 das Anthragallol (Anthracenbraun) in die Färberei ein und bewies 1887, daß das Naphthazarin ein schwarzer Wollbeizenfarbstoff von hervorragenden Echtheitseigenschaften ist. 1886 Entdeckung des Galloflavins, dessen Analyse er Graebe überließ, mit dem er auf dem Gebiet der Alizarin- und Oxyketonfarbstoffe engstens zusammenarbeitete. Bohns größte und der Allgemeinheit am meisten bekannte Leistung fällt in das Jahr 1901, in dem ihm die Synthese des Indanthrens und des Flavanthrens und damit die Synthese der ersten nicht-indigoiden Küpenfarbstoffe gelang. 1912 Entwicklung der Erganon- und Ergonfarben. Die Resultate seiner Arbeiten auf dem Farbstoffgebiet schlugen sich in 85 Deutschen Reichspatenten, 58 amerikanischen sowie zahllosen anderen ausländischen Patentschriften nieder. Die Zahl der von ihm hinterlassenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen ist dagegen auffallend gering, da er die Auswertung seiner Ergebnisse meist akademischen Fachgenossen wie z.B. Graebe überließ. 1906 wurde er Mitglied des Vorstandes der BASF, 1914 wurde ihm der Titel eines Kgl. Bayr. Professors verliehen.

Biogr.: Poggendorff V (1926), S. 137; VI (1936), S. 267.
 Noelting, in: Helv. Chim. Acta 5 (1922), S. 566-570
 (mit Schriftenverzeichnis).
 Kunz, in: Chemiker-Ztg. 46 (1922), S. 297-298.
 Stock, in: Ber. 55 (1922) A, S. 99-101.
 Julius/Kunz, in: Ber. 56 (1923) A, S. 13-30 (mit
 Schriftenverzeichnis).

Brüning, Johann Adolf von
(* 16.1.1837, Ronsdorf; + 21.4.1884, Frankfurt)

Sohn eines Friedensrichters und späteren Direktors einer Feuerversicherungs AG in Elberfeld. 1854 Abschluß des Elberfelder Gymnasiums. Vom Sommersemester 1854 bis Wintersemester 1855/56 Studium der Chemie bei dem Liebig-Schüler Carl Remigius Fresenius. Daran anschließend Chemiestudium bei Adolf Strecker in Oslo. Abschluß des Studiums bei Robert Bunsen in Heidelberg, bei dem er im März 1859 promovierte. Arbeitete dann als Chemiker in der Berliner Färberei, Textildruckerei und Reinigung W. Spindler. Das Angebot des Chemikers Eugen Lucius, eines Studienfreundes aus der Wiesbadener und Heidelberger Zeit, führte ihn 1862 nach Hoechst am Main, wo Lucius zusammen mit zwei verwandten Kaufleuten die Farbstoff- und Anilinfabrik "Meister Lucius & Co." gründete. Brüning wurde technischer Direktor der Firma, die zunächst vor allem Triphenylmethanfarbstoffe herstellte. 1864/65 Mitinhaber der Farbwerke, die 1870 ihren Namen offiziell in "Meister Lucius & Brüning" änderte und im Sommer 1864 kurzzeitig auch Graebe beschäftigt hatte. 1869, nach Bekanntwerden der Graebe-Liebermannschen Alizarinsynthese, versuchte Brüning vergeblich, Graebe als Mitarbeiter für seine Firma zu gewinnen. 1880 wurde Brüning, der sich als sozialpolitisch engagierter Politiker der Nationalliberalen Partei hervortat und in vielen verschiedenen Vereinen und Vereinigungen aktiv war, Aufsichtsratsvorsitzender. 1883 wurde ihm der erbliche preußische Adel verliehen.

Biogr.: Poggendorff IV (1904), S. 193.

[anonym], in: Chem. Ind. 7 (1884), S. 180.

Hofmann, in: Ber. 17 (1884), S. 949-95

Lepsius, in: ADB 47 (1903), S. 770-772.

v. Brüning, in: NDB 2 (1955), S. 665.

Fischer, in: Nassauische Lebensbilder 6 (1961), S. 248-262.

Simon, in: Wuppertaler Biographien 12 (1974), S. 11-21.

Brunck, Heinrich von
(* 26.3.1847, Winterborn/Rheinpfalz; + 4.12.1911, Ludwigshafen)

Sohn eines wohlhabenden Landwirts. Studium der Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich (Städeler, Bolley), Gent (Kekulé) und Tübingen, wo er mit einer Arbeit über Nitrophenole promovierte. Seit der in Kekulé's Laboratorium verbrachten Zeit enge Freundschaft mit Carl Glaser. Im Anschluß an sein Studium zweijährige Tätigkeit in der chem. Fabrik von E. de Haen in List bei Hannover. Am 1.10.1869 Eintritt in die BASF, der seitdem sein ganzes Lebenswerk gehörte. 1873 Übersiedlung nach Duisburg, wo er in einer Zweigniederlassung der BASF damit beauftragt wurde, die Aufarbeitung der Produktionsrückstände, die bei der Fuchsin-Herstellung anfielen, zu überwachen, sowie ferner Zwischenprodukte für die Alizarinsynthese herzustellen. 1875 Rückkehr nach Ludwigshafen in die Hauptfabrik der BASF, um dort zusammen mit seinem Freund Carl Glaser die Alizarinabteilung zu leiten. Technische Darstellung des Alizarinblaus, dessen wissenschaftliche Analyse Carl Graebe übertragen wurde. 1879 Vorstandsmitglied. Am 1.1.1884 übernahm er, gleichzeitig mit Glaser und Caro, die volle Leitung des Unternehmens, die er bis 31.12.1906 innehatte. 1907 Mitglied des Aufsichtsrats, dessen Vorsitzender er später wurde. Setzte sich innerhalb der BASF vor allem dafür ein, das Schwefelsäure-Kontaktverfahren technisch praktikabel zu machen und die Indigo-Synthese zu verwirklichen. Seit 1886 im Vorstand des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Indu-

strie Deutschlands. 1905 persönlicher Adel. Bruncks Verdienste als Chemiker und Industrieller liegen weniger auf dem Feld erfinderischer als auf den organisatorischer Tätigkeit.

Biogr.: Poggendorff V (1925), S. 176.

Glaser, in: Ber. 46 (1913), S. 353-389.

Bernthsen, in: Chemiker-Ztg. 35 (1911), S. 1385-1386.

Witt, in: Chem. Ind. 34 (1911), S. 765-770.

Bunsen, R o b e r t Wilhelm

(* 30.3.1811, Göttingen; + 16.8.1899, Heidelberg)

Sohn des Göttinger Universitätsbibliothekars und Philologieprofessors Bunsen, begann 1828 in seiner Heimatstadt Physik, Mathematik und Chemie zu studieren, 1831 Promotion bei Strohmeyer mit einer physikalischen Arbeit über das Hygrometer. 1832/33 technische Studienreise zu Maschinenfabriken, chem. Produktionsanlagen, die u.a. nach Paris und Wien führte. Habilitation in Göttingen mit einer präparativ-analytischen Arbeit über Eisen-cyanokomplexe. 1836 als Nachfolger Wöhlers Lehrer für Chemie und Technologie an der Höheren Gewerbeschule Kassel. 1839 a.o. Prof. an der Universität Marburg, dort 1841 o. Prof.. 1851 o. Prof. an der Universität Breslau, 1852-1888 o. Prof. an der Universität Heidelberg. Bunsen nahm an der Theoriediskussion seiner Zeit nicht teil, sondern wurde durch seine Experimentalarbeiten auf dem Gebiet der physikalischen Chemie bekannt. Arbeitete quantitative Bestimmungsverfahren mit Hilfe der Gasanalyse aus, begründete die Iodometrie, fand zusammen mit Kirchhoff die Spektralanalyse, die ihm die Entdeckung des Cäsiums (1860) und Rubidiums (1861) ermöglichte. Erfand die Kohle-Zink-Batterie ("Bunsen-Element"), den Bunsenbrenner, das Fettfleck-Photometer, das Bunsenventil, die Wasserstrahlpumpe und diverse Kalorimeter.

Biogr.: Poggendorff I (1863), S. 340-341; III (1898), S. 214-215; IV (1904), S. 205.

Landolt, in: Ber. 32 (1899), S. 2535-2539.

Debus, in: ADB 47 (1903), S. 369-376.

Kayser, in: Zs. f. Elektrochem. 17 (1911), S. 205-206.

Lockemann, in: NDB 3 (1957), S. 18-20.

Freudenberg, in: Zs. f. Elektrochem. 64 (1960), S. 777-784.

Partington (1964), S. 281-293.

Schacher, in: DSB 2 (1970), S. 586-590.

Carius, Georg L u d w i g

(* 24.8.1829, Barbis/Harz; + 24.4.1875, Marburg)

Sohn eines Predigers. Nach dem frühen Tod der Eltern Apothekerlehre in Goslar. Von 1850-1852 Studium der Chemie bei Wöhler in Göttingen, 1852-1858 auf Empfehlung Wöhlers Assistent Bunsens in Heidelberg. 1853 Promotion bei Bunsen, 1855 Habilitation für Chemie. Bunsen war dafür bekannt, daß er "keine Götter neben sich" duldet und deshalb alle Habilitierten dazu veranlaßte, sich nach ihrer Habilitation irgendwo in Heidelberg ein eigenes Privatlaboratorium einzurichten, was auch Carius 1858 tat. In diesem kleinen, schlecht ausgestatteten Labor beschäftigte er sich hauptsächlich mit organischen Schweferverbindungen und Untersuchungen über die unterchlorige Säure. 1861 a.o. Prof. in Hei-

delberg, 1865 o. Prof. und Direktor des Chemischen Institutes der Universität Marburg als Nachfolger Kolbes. Dort Untersuchungen über Ozon, salpetrige Säure, das Entstehen von Stickstoffverbindungen in der Natur. Starb in Marburg an Tuberkulose.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 235-236.

Kämmerer, in: J. prakt. Chem. N.F. 12 (1875), S. 455-458.

Ladenburg, in: Ber. 9 (1876), S. 1992-1997.

Oppenheim, in: ADB 3 (1876), S. 781-782.

Caro, Heinrich

(* 13. (17?) 2.1834, Posen; + 11.9.1910, Dresden)

Sohn eines Posener Getreidegroßhändlers. 1842 Übersiedlung nach Berlin, wo er am dortigen Gewerbeinstitut von 1852-1855 Chemie studierte. Spezialisierte sich schon damals auf die Technik des Zeugdrucks (Koloristik). Mehrjährige Tätigkeit als Kolorist in der Kattundruckerei von Troost in Mülheim/Ruhr. Ging 1859, um Einblick in die vielversprechende Entfaltung der chemischen Technik dieses Landes zu bekommen, nach England, wo er als Chemiker, später sogar als Mitinhaber der Firma Roberts, Dale & Co. in Manchester tätig war. Profilierte sich durch die Verbesserung und Weiterentwicklung zahlreicher Farbstoffsynthesen. 1866 Rückkehr nach Deutschland, wo er zeitweise im Bunsenschen Labor in Heidelberg arbeitete. Trat 1868 als mitleitender Direktor in die BASF ein. Caro war einer der bedeutendsten Gründer der Teerfarbenindustrie in Deutschland, wobei das von ihm aufgefundene technische Verfahren zur Herstellung des Alizerins den Grundstein dieser Entwicklung lieferte. Zu den zahlreichen von Caro erfundenen und entwickelten Farbstoffen gehören Eosin, Auramin, Methylenblau; ferner Arbeiten über Naphtholgelb, Manchesterbraun, Echtröt usw., entdeckte die Peroxymonoschwefelsäure (Carosche Säure). Nebenberufliche Tätigkeit in verschiedenen Verbänden und Organisationen: er war 1856 einer der Mitbegründer des Vereins deutscher Ingenieure, gründete 1877 den Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Caro war ein glänzender Organisator, der mit den berühmtesten Chemie-Professoren seiner Zeit eine rege Korrespondenz unterhielt und deren Forschungen in den Dienst der Firma stellte. 1889 schied er aus dem aktiven Dienst in der BASF aus, gehörte aber weiterhin dem Vorstand, später dem Aufsichtsrat der Firma an.

Biogr.: Poggendorff V (1926), S. 205; VI/1 (1936), S. 401.

Duisberg, in: Zs. f. angew. Chem. 24 (1911), S. 1057-1073.

Bernthsen, in: Ber. 45 (1912), S. 1987-2042.

Saftien, in: NDB 3 (1957), S. 152-153.

Schuster, in: Tradition 6 (1961), S. 49-64.

Partington (1964), S. 793-794.

Beer, in: DSB 3 (1971), S. 84-85.

Rheinboldt, in: Badische Biographien (1935), Teil 6, S. 692-699.

Eisenlohr, W i l h e l m

(* 1.1.1799, Pforzheim; + 9.7.1872, Karlsruhe)

Von 1817-1819 Studium der Mathematik in Heidelberg, danach Tätigkeit als Lehrer für Mathematik und Physik am Lyzeum in Mannheim. Von 1840-1865 war er Professor für Physik am Polytechnikum in Karlsruhe, von 1846-1849 zudem Direktor der Sternwarte in Mannheim. Der physikalische Unterricht am Polytechnikum wurde erstmals unter Eisenlohrs Einfluß zum Experimentalunterricht: er experimentierte nicht nur in den Vorlesungen, sondern errichtete auch ein kleines Laboratorium, wo die Studenten selber experimentieren konnten. Bekannt geworden ist er durch sein 1836 erschienenes Lehrbuch der Physik, das allein zu seinen Lebzeiten sieben Auflagen erlebte. Als 1857 die Naturforscherversammlung in Karlsruhe stattfand, war er mit der Geschäftsführung betraut. Eisenlohrs Arbeiten orientierten sich stark an praktischen Problemen: die Errichtung einer Telegraphenlinie von Mannheim bis in die Nähe Basels veranlaßte ihn zu Untersuchungen über Voltasche Batterien. Ferner Arbeiten über das Spektrum und Beugungserscheinungen des Lichts.

Biogr.: Poggendorff I (1863), S. 652; III (1898), S. 402.

v. Kobell, in: Sitzungsber. math.-phys. Classe Bayer. Akad. Wissensch. München (1873), S. 131.

Döll, in: Badische Biographien (1875), Teil 1, S. 223-226.
[anonym]; in: Vierteljahrsschr. d. Astronom. Ges. 7 (1872), S. 263-266.

Erdmann, O t t o L i n n é

(* 11.4.1804, Dresden; + 9.10.1869, Leipzig)

Sohn eines Dresdener Amts- und Landphysikus'. Begann 1820 das Studium der Pharmazie, dann der Medizin und Naturwissenschaften an der medizinisch-chirurgischen Akademie in Dresden, ging dann nach Leipzig, wo er sich ganz der Chemie widmete. Nach seiner Habilitation 1825, einjährige Tätigkeit als Leiter der Nickelhütte in Hasselrode/Harz. 1827 a.o. Prof., 1830 o. Prof. der Technischen Chemie in Leipzig. Analytische Arbeiten über Nickelgewinnung und -salze, Erz-, Gestein-, Schlackenanalysen. Auf organisch-chemischem Gebiet hauptsächlich Synthesen und Entdeckungen heterocyclischer Verbindungen: 1839-1841 Untersuchungen über Indigo, stellte die Identität des Anilins von Fritsche mit der des Krystallins von Unverdorben fest, Arbeiten über die Umwandlung der Zimtsäure in Hippursäure. Neubestimmung einiger Atomgewichte. Über 40 Jahre maßgeblicher Herausgeber technisch-chemischer Zeitschriften. Zu seinen sonstigen literarischen Tätigkeiten gehörten u.a. sein "Lehrbuch der Chemie" (1828), "Grundriß der Warenkunde" (1833), "Lehrbuch der Chemie und Pharmakologie" (1836), "Populäre Darstellung der neueren Chemie" (1834), "Über das Studium der Chemie" (1861).

Biogr.: Poggendorff I (1863), S. 674-675; III (1898), S. 414.

Kolbe, in: J. prakt. Chem. 108 (1869), S. 449-458.

Kolbe, in: Ber. 3 (1870), S. 374-381.

Ronge, in: NDB 4 (1959), S. 572-573.

Partington (1964), S. 397.

Brock, in: DSB 4 (1971), S. 394-396.

Erlenmeyer, Richard August Carl E m i l
(* 28.6.1825, Wehen/Wiesbaden; + 22.1.1909, Aschaffenburg)

Sohn eines Pfarrers, begann 1845 Medizin in Gießen zu studieren, wo ihn Liebig für die Chemie begeisterte. Da er bei Liebig selbst anfangs keinen Arbeitsplatz fand, ging er zunächst nach Heidelberg und kehrte dann nach Gießen zu Liebig zurück. Anschließend Assistent bei Fresenius. Auf Wunsch des Vaters pharmazeutisches Staatsexamen. 1849 Apotheker in Katzenellenbogen. 1850 Promotion bei Liebig und Erwerb einer Apotheke in Wiesbaden. 1855 Übersiedlung nach Heidelberg, wo er zusammen mit Baeyer einer der ersten Studenten des Privatdozenten Kekulé war. In Heidelberg eröffnete er ein Laboratorium für technisch-chemische Untersuchungen, nach seiner Habilitation bei Bunsen (1857) ein Unterrichtslaboratorium. 1859 übernahm Erlenmeyer - zunächst mit Levinstein - die Herausgabe der "Zeitschrift für Chemie und Pharmacie", die er von 1861-1864 allein führte. 1868-1883 o. Prof. TH München. Zahlreiche Experimentalarbeiten auf dem Gebiet der anorganischen und angewandten Chemie. 1868 Synthese des Guanidins, 1882 Synthese des Tyrosins. Erkannte die Doppelbindung im Ethylen und die Dreifachbindung im Acetylen. Formuliert die "Erlenmeyer-Regel", nach der zwei OH-Gruppen an einem C-Atom im allgemeinen nicht existenzfähig sind.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 415-416; IV (1904), S. 391-392; V (1926), S. 345.
Kiliani, in: Zs. f. angew. Chem. 22 (1909), S. 481-483.
Conrad, in: Ber. 43 (1910), S. 3645-3664 (mit Schriftenverzeichnis).
Perkin, in: J. Chem. Soc. 99 (1911), S. 1649-1651.
Anft, in: NDM 4 (1959), S. 594-595.
Partington (1964), S. 764-766.
Costa, in: DSB 4 (1971), S. 399-400.
Krätzig, in: Chem. unserer Zeit 6 (1972), S. 53-58.

Fischer, Hermann E m i l
(* 9.10.1852, Euskirchen; + 15.7.1919, Berlin)

Sohn eines Kaufmanns und Fabrikanten. Nach einer abgebrochenen kaufmännischen Lehre begann er 1871 in Bonn mit dem Studium der Chemie. Trotz Interesse an Kekulé's Vorlesungen siedelte er wegen des als mangelhaft empfundenen Laborunterrichts zu Baeyer nach Straßburg über, bei dem er 1874 promovierte. Als Baeyers Unterrichtsassistent entdeckte er 1875 das Phenylhydrazin. 1875 folgte er Baeyer nach München, wo er sich 1878 habilitierte und 1 Jahr später a.o. Prof. wurde. Zusammen mit seinem Vetter O. Fischer klärte er die Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe auf. Umfassende Arbeiten über die Purine. 1882 Ordinarius in Erlangen; dort Zuckersynthesen, insbes. Synthese der Glucose. 1885 Prof. in Würzburg. 1892 Übersiedlung nach Berlin. Proteinchemische Arbeiten und Arbeiten über Gerbstoffe. Wichtige Rolle bei der Gründung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft. Der mit Graebe gut befreundete Fischer hat auf sehr vielen Gebieten der organischen Chemie Grundlagen geschaffen und Richtungsweisendes hinterlassen. 1902 Nobelpreis für Chemie für seine Synthese des Traubenzuckers und seine Arbeit über Purine.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 445; IV (1904), S. 422-424;
 Jacobson, in: Chemiker-Ztg. 43 (1919), S. 565-569.
 Hoesch, in: Ber. 54 (1921), Sonderheft.
 Herneck, in: Z. Chem. 10 (1970), S. 41-48.
 Freudenberg, in: NDB 5 (1961), S. 181-182.
 Farber, in: DSB 5 (1972), S. 1-5.
 Partington (1964), S. 816-832.

Fischer, Philipp O t t o

(* 28.11.1852, Euskirchen; + 4.4.1932, Erlangen)

Sohn eines Kaufmanns und Fabrikanten. Von 1871-1874 Studium der Chemie in Berlin (A.W. Hofmann), Bonn (A. Kekulé), Straßburg (A. Baeyer), wo er 1874 promovierte. 1875 kurzer Aufenthalt bei C. Liebermann, mit dem er in Berlin über Methylantracen arbeitete. 1875 Übersiedlung nach München. Dort von 1878-1884 Tätigkeit als Assistent und Privatdozent. Von 1885-1925 o. Prof. und Direktor des chem. Laboratoriums der Universität Erlangen. Hauptarbeitsgebiet: Farbstoffchemie. Bekannt wurde er durch die Darstellung des Malachitgrüns (1877) und der in Zusammenarbeit mit seinem Vetter E. Fischer gelungenen Konstitutionsaufklärung des Fuchsin (1878). Ferner Arbeiten auf dem Gebiet der Triphenylmethanfarbstoffe, der Phthaleine, Fluoresceine, Pinacyanole. Synthesen von Chinolin-, Acridin-, Pyridin-, Dioxynaphthalin-Derivaten. Entdeckung des Fiebermittels Kairin.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 445; IV (1904), S. 424-425;
 V (1926), S. 371; VI/2 (1937), S. 753.
 Bodenstein, in: Ber. 65 (1932) A, S. 78.
 [anonym], in: Chemiker-Ztg. 56 (1932), S. 325.
 Partington (1964), S. 818 (Fußnote).

Fittig, Wilhelm R u d o l p h

(* 6.12.1835, Hamburg; + 19.11.1910, Straßburg)

Nach allgemeinen naturwissenschaftlichen Studien widmete sich Fittig seit 1857, dabei dem Rat Wöhlers folgend, der Chemie. 1858 Promotion bei Limpricht. 1860 Habilitation, 1866 a.o. Prof. der Chemie in Göttingen. 1870 Berufung als o. Prof. der Chemie nach Tübingen. 1876 als Nachfolger von Baeyer Ruf nach Straßburg, wo unter seiner Leitung ein mustergültiges Institut errichtet wurde. Mit der als "Fittigsche Synthese" bekannt gewordenen Reaktion zwischen Halogenderivaten des Benzols und den Halogenverbindungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe eröffnete Fittig der Darstellung von Benzolhomologen neue Wege. Fittig fand zahlreiche bis dahin unbekannte Verbindungen des Steinkohlenteers, z.B. Phenanthren, das er gleichzeitig mit, aber unabhängig von Graebe entdeckte, das Fluoranthren, das Diphenyl usw. und erforschte deren Konstitution. Bei Arbeiten über Carbonsäuren entdeckte Fittig die Lactone, Dilactone und Lactonsäuren. Untersuchungen über ein- und zweibasische ungesättigte Säuren.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 446-447; IV (1904), S. 427;
 V (1925), S. 372.
 Fichter, in: Ber. 44 (1911), S. 1339-1401.
 Anft, in: NDB 5 (1961), S. 217.
 Partington (1964), S. 767-768.

Glaser, C a r l Andreas

(* 28.7.1841, Kirchheimbolanden/Rheinpfalz; + 25.7.1935, Heidelberg)

Sohn eines Arztes. Zunächst Studium der Ingenieurwissenschaften an den Polytechnischen Schulen in Nürnberg und München, wo er durch die Vorlesungen Liebig's für die Chemie gewonnen wurde. Chemiestudium bei Gorup v. Besanez in Erlangen, 1864 Promotion in Tübingen bei Adolf Strecker mit einer Arbeit "Über die Verbindungen des Naphthalins mit Brom", die, den damaligen Anschauungen gemäß, eigentlich eine Synthese des Alizarins aus Naphthalin zum Ziel gehabt hatte. Auf Empfehlung Streckers wurde Glaser dann Assistent Kekulé's in Gent, bei dem er hauptsächlich über die Chemie der Zimt- und der Milchsäure arbeitete. Als Kekulé 1867 einen Ruf an die Universität Bonn erhielt, folgte Glaser seinem Lehrer nach Bonn, wo er sich im April 1869 habilitierte. Im Herbst 1869 Eintritt in die BASF, wo er zusammen mit Heinrich Caro daran arbeitete, die von Graebe und Liebermann gefundene Alizarinsynthese technisch zu verwirklichen. Im Verlaufe der Arbeiten über das Alizarinproblem entdeckte Glaser 1872 das Carbazol, das er gemeinsam mit Graebe untersuchte; ebenfalls im Rohanthracen entdeckte er kurz darauf das Phenanthren, dessen genauere Untersuchung wiederum Graebe überlassen wurde. 1877/78 wichtige Geschäftsreisen nach Rußland, wo er in Butirki bei Moskau eine Alizarinfabrik errichtete. 1879 stellvertretender Direktor der BASF, 1883 Berufung in den Vorstand der BASF. 1895 legte er sein Amt als Direktor nieder. Man wählte ihn in den Aufsichtsrat, dem er bis zum Jahre 1920 angehörte, seit 1912 als dessen Vorsitzender.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 526; IV (1904), S. 503;

VI/2 (1937), S. 901; VII/a (1958), S. 210.

Anschütz/Müller, in: Zs. f. angew. Chem. 40 (1927), S. 273-281.

Kunz, in: Ber. 68 (1935), S. 166-168.

Guye, P h i l i p p e Auguste

(* 12.6.1862, St. Christophe (Kanton Waadt); + 27.3.1922, Genf)

Von 1880-1884 Chemiestudium in Genf, wo er 1884 bei Graebe mit einer Arbeit über die Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Iodwasserstoffsäure promovierte. War dann einige Semester lang Privatassistent bei Graebe. Da ihn besonders die sich neu etablierte Disziplin der physikalischen Chemie anzog, ein Sachgebiet, auf dem Graebe ihm keine Kenntnisse vermitteln konnte, siedelte er 1887 nach Paris über, um bei Charles Friedel zu arbeiten. Dort zahlreiche Untersuchungen über die Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten und dem Molekulargewicht sowie über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Drehungsvermögen bei optisch aktiven organischen Verbindungen. 1891 faßte er die Ergebnisse dieser Untersuchungen zu einer zweiten Dissertation zusammen. 1892 wurde der an der Universität Genf neu geschaffene Lehrstuhl für theoretische Chemie mit Guye als a.o. Prof. besetzt. 1895 o. Prof. an der Uni Genf. Neubestimmung einiger Atomgewichte, ferner Arbeiten über technische Probleme wie z.B. die Fixierung des Luftstickstoffs. Übersetzte den "Grundriß der Stereochemie" von A. Hantzsch ins Französische.

- Biogr.: Poggendorff IV (1904), S. 556-557; V (1925), S. 475;
 VI/2 (1937), S. 987.
 Harries, in: Ber. 55 (1922) A, S. 109-111.
 Briner, in: Helv. Chim. Acta 5 (1922), S. 411-431 (mit
 Schriftenverzeichnis).
 Thorpe, in: Nature 109 (1922), S. 523-524.
 Chodat, in: Verhandl. Schweiz. Naturf. Ges. 103 (1922),
 S. 18-33 (mit Schriftenverzeichnis).

Häusser, L u d w i g

(* 26.10.1818, Kleeberg/Elsaß; + 17.3.1867, Heidelberg)

Der populäre und einflußreiche Historiker, Publizist und Politiker hatte zunächst in Heidelberg und Jena Philologie studiert, wandte sich dann aber unter dem Einfluß des Heidelberger Historikers Schlosser dem Studium der Geschichtswissenschaft zu. 1838 philosophische Staatsprüfung in Heidelberg, 1839 Promotion und kurze Tätigkeit als Gymnasiallehrer. 1840 Studienaufenthalt in Paris und Habilitation in Heidelberg. 1845 a.o. Prof., 1849 o. Prof. für Geschichte in Heidelberg. 1847 gehörte er zu den Gründern und Mitherausgebern der "Deutschen Zeitung". Seine Aufgabe sah er darin, den deutschen Südwesten vom Napoleon-Kult, der Verherrlichung der französischen Revolution, kurz, vom französischen Vorbild und Einfluß zu befreien und auf einen protestantisch-preußisch-deutschen Nationalstaat vorzubereiten. Er war Mitglied des Vorparlaments und der Zweiten Kammer der badischen Ständeversammlung. 1862 nahm er an der Gründung des Deutschen Abgeordnetentages teil. Zahlreiche historische Buchveröffentlichungen. Graebe gehörte in Heidelberg zu seinen Studenten.

- Biogr.: Oncken, in: Badische Biographien (1875), Teil 1, S. 340-347.
 Kluckhohn, in: ADB 11 (1880), S. 100-112.
 Fuchs, in: NDB 7 (1966), S. 456-459.

Helmholtz, H e r m a n n v o n

(* 31.8.1821, Potsdam; + 8.9.1894, Berlin-Charlottenburg)

Studierte seit 1838 Medizin am militärärztlichen Institut in Berlin, 1842 Promotion, 1842-1848 Tätigkeit als Militärarzt in Potsdam. Während dieser Zeit erschien 1847 seine Arbeit über das unabhängig von Robert Mayer entdeckte Prinzip von der Erhaltung der Energie. 1849 a.o. Prof., 1851 o. Prof. für Physiologie in Königsberg. 1855 Prof. für Anatomie und Physiologie in Bonn, 1858 Prof. f. Physiologie in Heidelberg, wo er 1862/63 - also zu der Zeit, in der Graebe dort promovierte - das Rektorat innehatte. 1871 Professor der Physik in Berlin als Nachfolger von Magnus. Damit erfüllte sich sein Wunsch, sich ganz der Physik widmen zu können. 1888 übernahm er die Leitung der von W.v. Siemens und ihm geplanten Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg. Die wissenschaftlichen Arbeiten von Helmholtz umfassen weite Gebiete der Physiologie und Physik: Neurophysiologische Arbeiten (Über die Geschwindigkeit der Nervenreizung, Entdeckung der Ganglienzellen), Augenphysiologische und optische Arbeiten (Erfindung des Augenspiegels, Dreifarben-theorie des Sehens, Spektralfarben, Farbenblindheit, stereoskopisches Sehen), akustische Arbeiten (physikal. Theorie der Luftschwingungen, physikal. und physiologische Ursachen der Harmonie und Disharmonie), mathematische Bearbeitung von Naturphänomenen (Gewitter, Wirbelstürme), Arbeiten über Elektrodynamik und Magnetismus und

philosophisch-erkenntnistheoretische Arbeiten. Helmholtz gehörte mit seiner Universalität zu den Naturforschern, die die Wissenschaft des 19. Jahrhunderts nachhaltig geprägt haben. Graebe besuchte während seiner Heidelberger Studienzeit Helmholtzens Vorlesungen.

Biogr.: Poggendorff I (1863), S. 1059-1060; III (1898), S. 611-612; IV (1904), S. 612-613; V (1926), S. 517.
 Fitzgerald, in: J. Chem. Soc. 69 (1896), S. 885-912.
 Paalzow, in: ADB 51 (1906), S. 461-472.
 Partington (1964), S. 615 (Fußnote).
 Gerlach, in: NDB 8 (1969), S. 498-501.
 Albring, in: Maschinenbautechnik 20 (1971), S. 370-374.
 Deeson, in: New Scientist und Science Journal 51 (1971), S. 584-586.
 Turner, in: DSB 6 (1972), S. 241-253.

Hoesch, K u r t

(* 26.3.1882, Düren; + 27.11.1932 Kreuzau)

Hoesch, der einer bekannten Industriellen-Familie entstammte, studierte von 1902-1911 Chemie in Hannover und Berlin, wo er 1911 bei E. Fischer mit einer Arbeit über die Synthese von Depsiden promovierte. Während des 1. Weltkrieges war er o. Prof. für organische Chemie an der Universität Istanbul, danach übernahm er die in Familienbesitz befindliche Papierfabrik Gebr. Hoesch. Im Auftrag der Deutschen Chemischen Gesellschaft verfaßte er 1921 eine groß angelegte Biographie über seinen Lehrer E. Fischer.

Biogr.: Poggendorff V (1925), S. 548; VI/2 (1937), S. 1138.
 Bergmann, in: Ber. 66 (1933) A, S. 16.

Hofmann, A u g u s t W i l h e l m v o n

(* 8.4.1818, Gießen; + 5.5.1892, Berlin)

Sohn des Gießener Universitätsbaumeisters. 1836 zunächst Jura-Studium in Gießen, wo er 1837/38 durch Liebig für die Chemie begeistert wurde. 1841 Promotion bei Liebig, dessen Privatassistent er 1843 wurde. Arbeiten über Anilin. Übersiedlung nach Bonn, wo er 1845 habilitierte. Berufung nach London, wo er nach dem Vorbild des Liebigschen Laboratoriums ein "College of Chemistry" einrichten sollte. Arbeiten über organische Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen. Berühmte Schüler aus der Londoner Zeit waren William Henry Perkin, der Entdecker des Mauveins, Frederick Abel, Edward Chambers Nicholson, Charles Mansfield, John Stenhouse, Peter Grieß, Carl Alexander Martius und viele andere. 1865 Übersiedlung nach Berlin, wo eigens für ihn ein neues Universitätsinstitut errichtet wurde. Zahlreiche Untersuchungen über Teerfarben: Hofmann entdeckte das Hydrazobenzol und die Benzidinumlagerung, den "Hofmann-Abbau" der Säureamide, arbeitete über Isonitrile, Pyridin- und Piperidinalkaloide, über diverse Farbstoffe. Er gehörte zu den erfolgreichsten Chemikern in der Nachfolgegeneration Liebig's. Obwohl allgemein-theoretische Fragen nicht Ausgangspunkt seiner Arbeiten waren, hat er zur Entscheidung fundamentaler Fragen oftmals beigetragen. Fruchtbare nebenberufliche Tätigkeit im öffentlichen Leben, im Reichspatentamt, im Reichsgesundheitsamt, als Mitglied der De-

putation für Handel und Gewerbe, vierzehnmal Präsident der von ihm mitbegründeten Deutschen Chemischen Gesellschaft, häufige Mitorganisation von Weltausstellungen.

Biogr.: Poggendorff I (1863), S. 1128-1129; III (1898), S. 645-647; IV (1904), S. 653-654.
 Lepsius, in: Ber. 51 (1918), Sonderheft.
 Großmann, in: Chemiker-Ztg. 40 (1916), S. 421-423.
 Lepsius, in: Ber. 51 (1918), Sonderheft.
 Partington (1964), S. 432-437.
 Kuhn: Naturwissenschaftl. Rundschau 18 (1965), S. 43-48.
 Ronge, in: NDB 9 (1972), S. 446-450.
 Brock, in: DSB 6 (1972), S. 461-464.

Horstmann, A u g u s t F r i e d r i c h
 (* 20.11.1842, Mannheim; + 8.10.1929, Heidelberg)

Chemiestudium in Heidelberg (E. Erlenmeyer), Zürich (R. Clausius, J. Wislicenus), Bonn (H. Landolt). 1865 Promotion in Heidelberg, wo er 1867 auch habilitierte. 1870 a.o. Prof.. Durch starke Kurzsichtigkeit bei experimenteller Arbeit behindert, beschäftigte er sich durchweg mit theoretischer Chemie. Horstmann gilt als der erste, der den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auf die damals im Entstehen begriffene Lehre über chemische Gleichgewichte anwandte. Untersuchungen über Dissoziations- und Diffusionsgleichgewichte. Seine Arbeiten fanden erst spät die Anerkennung der großen Physikochemiker seiner Zeit; van't Hoff gab schließlich Horstmanns wichtigste Schriften in "Ostwalds Klassikern" heraus.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 658-659; IV (1904), S. 666; VI/2 (1937), S. 1163.
 Bredig, in: Zs. f. Elektrochem. 18 (1912), S. 993.
 Trautz, in: Zs. f. Elektrochem. 35 (1929), S. 875.
 Mayer, in: Naturwiss. 18 (1930), S. 261-264.
 Trautz, in: Ber. 63 (1930) A, S. 61-86 (mit Schriftenverzeichnis).
 Ronge, in: NDB 9 (1972), S. 644-645.
 Drennan, in: DSB 6 (1972), S. 519-520.

Kehrmann, Johann August Ludwig F r i e d r i c h
 (* 8.5.1864, Koblenz; + 4.3.1929, Lausanne)

Sohn eines Weinhändlers. Von 1884-1887 Studium der (analytischen) Chemie bei Fresenius in Wiesbaden. 1887 Promotion bei R. Nietzki in Basel mit einer Arbeit über Chinone. Assistentenzeit bei A. Claus in Freiburg (1888-1889), bei A. Classen in Aachen (1890-1893) und schließlich bei C. Graebe in Genf (1893-1902), dessen erster Assistent er 1895 wurde. 1896 Privatdozent. In Genf, wo er sich vornehmlich der Untersuchung von Chinonen und Azin-, Oxazin und Thiazin-Farbstoffen widmete, entstanden unter seiner Anleitung mehr als siebenzig Doktorarbeiten. 1902 kurzzeitige Tätigkeit als Chemiker in der Farbenfabrik Cassella & Co. (Frankfurt/M.). 1905 nochmals Assistent in Genf. 1907 Prof. an der Ecole de Chimie in Mülhausen/Elßaß. 1910 o. Prof. an der Universität Lausanne. Hauptsächlich Arbeiten über Farbstoffe, aber auch theoretische

Untersuchungen zum Problem der sterischen Hinderung. Wichtige Beiträge zur Kenntnis von Oxonium- und Carbonium-Verbindungen. Seine zahlreichen Arbeiten wurden in fünf Sammelbänden herausgegeben.

Biogr.: Poggendorff IV (1904), S. 734-736; V (1925), S. 620-621; VI/2 (1937), S. 1297.
Decker, in: Ber. 62 (1929) A, S. 60.
Decker, in: Chemiker-Ztg. 53 (1929), S. 277.
Goldstein, in: Helv. Chim. Acta 15 (1932), S. 315-349 (mit Schriftenverzeichnis)

Kekulé von Stradonitz, Friedrich August
(* 7.9.1829, Darmstadt; + 13.7.1896, Bonn)

Sohn eines Oberkriegsrates. Begann 1847 in Gießen Architektur zu studieren. Dort wurde er durch Liebigs Experimentalvorlesungen für die Chemie gewonnen. 1850/51 Privatassistent Liebigs. Auf dessen Empfehlung 1851 Studium der Chemie in Paris, wo er Cahours, Regnault, Dumas, Wurtz, Gerhardt und andere bedeutende französische Chemiker kennenlernte. Kekulé kehrte 1852 nach Darmstadt zurück, um in Gießen zu promovieren. Anschließend Privatassistent bei dem Schweizer Liebig-Schüler A.v. Planta. Ende 1853 Übersiedlung nach London, wo er Privatassistent bei John Stenhouse wurde und bei dieser Gelegenheit die Bekanntschaft von Williamson, Frankland und Odling machte. Fundamentale Arbeiten zur Valenztheorie und Strukturchemie. Im Winter 1856 Habilitation in Heidelberg. Kurz darauf erkannte Kekulé die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und das Prinzip der Selbstverkettenung der Kohlenstoffatome. 1858 wurde er - wiederum auf Empfehlung Liebigs - als ordentlicher Professor der Chemie nach Gent berufen, wo er 1865 seine bekannte Benzoltheorie aufstellte. Im Juni 1867 Ruf nach Bonn als Nachfolger A.W. Hofmanns. Kekulé machte sich auch noch durch wichtige Arbeiten über mehrwertige organische Säuren, über Campher, Pyridin, Triphenylmethan, Azo- und Diazoverbindungen einen Namen.

Biogr.: Poggendorff I (1863), S. 1237-1238; III (1898), S. 711-712.
Japp, in: J. Chem. Soc. 73 (1898), S. 97-138.
Bernthsen, in: Zs. f. angew. Chem. 43 (1930), S. 719-722.
Partington (1964), S. 533-541.
Lepsius, in: Chemiker-Ztg. 89 (1965), S. 581-586.
Ruske, in: Naturwissenschaften 52 (1965), S. 485-489.
Gillis, in: DSB 7 (1973), S. 279-283.
Ronge, in: NDB 11 (1977), S. 414-424.

Körner, Johann Wilhelm Carl
(* 20.4.1839, Kassel; + 28.3.1925, Mailand)

Sohn des Hof-Münzgraveurs, Ausbildung an der Höheren Gewerbeschule in Kassel als Maschinenbauer und Ingenieur, danach Chemiestudium in Gießen bei H. Will, bei dem er 1860 promovierte und bis 1864 Assistent war. 1864 bei Kekulé in Gent, 1865 bei W. Odling in London, danach wieder bei Kekulé in Gent. Ende 1867 ging er zu Cannizzaro nach Palermo. Als 1870 die "Scuola Superiore di Agricoltura" in Mailand gegründet wurde, übernahm Körner den dortigen Lehrstuhl für Experimentalchemie, den er bis 1922 innehatte. Körner, der sich besonders der experimentellen Untermauerung der Benzoltheorie widmete, war ei-

ner der bedeutendsten Organiker seiner Zeit. Er bewies, daß alle substituierbaren Wasserstoffatome im Benzol gleichwertig sind und zeigte, wie man die Stellung der Substituenten am Benzolkern ermitteln kann.

- Biogr.: Poggendorff V (1926), S. 657; VI/2 (1937), S. 1357.
 Cohen, in: J. Chem. Soc. 127 (1925), S. 2975-2982.
 Anschütz, in: Ber. 59 (1926) A, S. 75-111 (mit Schriftenverzeichnis).
 Partington (1964), S. 556 (Fußnote).
 Schütt, in: NDB 12 (1980), S. 391.

Kolbe, Adolf Wilhelm Hermann

(* 27.9.1818, Elliehausen/Göttingen; + 25.11.1884, Leipzig)

Kolbe war das älteste von 15 Kindern eines protestantischen Landpfarrers. Er begann 1838 bei Wöhler in Göttingen Chemie zu studieren, 1842-1845 Assistent Bunsens in Marburg, bei dem er 1843 promovierte. 1845-1847 ging er auf Vermittlung Bunsens zu Playfair an die London School of Mines, um dort Bunsens gasometrische Methoden auf bergwerkstechnische Probleme anzuwenden. Arbeiten über die Elektrolyse von Carbonsäuren, mit dem Ziel, die in den organischen Verbindungen angenommenen Radikale zu isolieren. 1847-1851 Redaktion des im Vieweg-Verlag erscheinenden "Handwörterbuches der reinen und angewandten Chemie" in Braunschweig. 1851 ohne vorherige Habilitation o. Prof. der Chemie an der Universität Marburg. 1865 Ruf an die Universität Leipzig, wo er bis zu seinem Tode tätig war. Seit 1870 Herausgeber des "Journal für praktische Chemie". Wichtige Experimentalarbeiten über Carbonsäuren und deren Derivate. Sagte die Existenz sekundärer und tertiärer Alkohole voraus. Entdeckte das Nitromethan, das einfachste Glied der Nitroparaffine. 1874 industriell verwertbare Salicylsäure-Synthese. Obwohl Kolbe zeitlebens ein entschiedener Gegner der Strukturchemie blieb, wirkte er durch Konstitutionsbestimmungen, Hinweise auf konstitutionsbedingte Verwandtschaftsbeziehungen u.ä. sehr anregend.

- Biogr.: Poggendorff I (1863), S. 1301; III (1898), S. 739-740;
 IV (1904), S. 788.
 v. Hofmann, in: Ber. 17 (1884), S. 2809-2812.
 [anonym], in: Chemiker-Ztg. 8 (1884), S. 1725-1726.
 v. Meyer, in: J. prakt. Chem. 30 (1884), S. 416-466.
 Perkin, in: J. Chem. Soc. 47 (1885), S. 323-327.
 Strigel, in: ADB 51 (1906), S. 321-329.
 Partington (1964), S. 502-504.
 Leicester, in: DSB 7 (1973), S. 450-453.
 Ronge, in: NDB 12 (1980), S. 446-451.

Levy, S i e g m u n d

(* 12.4.1857, Arnswalde; † 10.7.1892, Berlin)

Levy promovierte nach dem Studium der Chemie 1881 in Straßburg. Nach Assistententätigkeit in Straßburg ging er nach Genf, wo er 1886 Privatdozent und Graebes erster Assistent am chemischen Universitätslaboratorium wurde. 1887 veröffentlichte er eine "Anleitung zur Darstellung organischer Präparate", die schon 1890 eine zweite Auflage erlebte.

Biogr.: Poggendorff IV (1904), S. 877.

Graebe, in: Ber. 25 (1892), S. 2431.

Liebermann, C a r l Theodor

(* 23.2.1842, Berlin; † 28.12.1914, Berlin)

Sohn eines reichen Berliner Kattunfärbers und -druckers. Begann im Herbst 1860 in Berlin Naturwissenschaften zu studieren, und wechselte ein Semester später zu Bunsen nach Heidelberg. Im Sommer 1862 Fortsetzung der Ausbildung bei Adolf Baeyer in Berlin, bei dem er 1865 promovierte. Auf Wunsch des Vaters danach Ausbildung als Kolorist in der Zeugfärberei Koechlin, Baumgartner & Cie. im elsässischen Textilzentrum Mülhausen. 1866/67 im väterlichen Betrieb tätig. 1867 entschloß er sich endgültig zur Hochschullaufbahn; er trat in Baeyers Labor ein, wo er 1868 zusammen mit dem dort als Vorlesungsassistent tätigen Graebe eine Synthese für den roten Hauptfarbstoff der Krappwurzel, das Alizarin, ausarbeitete. Als Graebe 1869 nach Leipzig ging, übernahm Liebermann dessen freigewordene Assistentenstelle. 1869 Habilitation an der Berliner Gewerbeakademie, 1870 Habilitation an der Berliner Universität. Als Baeyer 1872 einem Ruf an die Universität Straßburg folgte, trat Liebermann die Nachfolge seines Berliner Lehrers an. 1872 a.o. und 1873 o. Prof. f. organische Chemie an der Berliner Gewerbeakademie, der späteren Technischen Hochschule, an der er bis 1914 wirkte. Arbeiten über Anthracen- und Anthrachinonderivate, über Chrysen, Naphthazarin, synthetisierte 1875 als erster β -Naphthylamin, Studien über Azofarbstoffe, Rosanilin, über verschiedene pflanzliche Inhaltsstoffe. Seit 1883 wichtige Arbeiten auf dem Gebiet der Alkaloidchemie (insbes. Coca-Alkaloide).

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 810-811; IV (1904), S. 885-886;

V (1926), S. 743.

Jacobson, in: Ber. 48 (1915), S. 4-5.

Wallach, in: Ber. 51 (1918), S. 1135-1160.

Bistrzycki, in: Chemiker-Ztg. 39 (1915), S. 165-167.

Partington (1964), S. 790-791.

Rinard, in: DSB 7 (1973), S. 328-329.

Priesner, in: NDB 14 (1985), S. 481-482.

Lossen, W i l h e l m Clemens

(* 8.5.1838, Kreuznach; † 29.10.1906, Königsberg)

Von 1857-1859 Studium in Gießen (H. Will, H. Kopp) und Göttingen (F. Wöhler). Als Assistent von Wöhler, bei dem er 1862 mit einer Arbeit über das Cocain promovierte, arbeitete er sich in die Alkaloidchemie ein. 1862 Assistent in Karlsruhe bei K. Weltzien, 1863 in Halle bei Heintz. 1866 Habilitation in

Heidelberg, wo er 1870 a.o. Prof. wurde. Als Nachfolger Graebes hatte er von 1877-1904 den Lehrstuhl für Chemie an der Universität Königsberg inne. Entdeckte das Hydroxylamin NH_2OH und seine Salze (1865). Im Verlauf seiner Arbeiten über Hydroxamsäuren entwickelte er 1880 eine eigene Theorie "Über die Verteilung der Atome in der Molekel", in der er die Zusammensetzung der Molekel aus Atomen und sog. Radikalen aufgrund verschiedener "Valenzen" (Wasserstoff als univalent) in "Bindungszonen" zwischen den Atomen und Atomaggregaten erklärte.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 835; IV (1904), S. 916-917; V (1926), S. 768.

Lassar-Cohn, in: Ber. 40 (1907), S. 5079-5086 (mit Schriftenverzeichnis).

Partington (1964), S. 806-807.

Marignac, Jean Charles Galissard de
(* 24.4.1817, Genf; + 15.4.1894, Genf)

Von 1835-1837 Studium der Ingenieurwissenschaften an der Ecole polytechnique in Paris, von 1837-1839 an der dortigen Ecole des Mines. Danach wissenschaftliche Reisen nach Schweden, Dänemark, Deutschland, auf denen er u.a. Berzelius, Liebig und Wöhler kennenlernte. 1840 Studium bei Liebig in Gießen. Nach kurzer Tätigkeit in der Porzellanfabrik in Sèvres (1841), Rückkehr nach Genf, wo er Professor für Chemie (1841) und Mineralogie (1845) an der Akademie wurde. Seit 1874 überließ er den Unterricht in organischer Chemie seinem Schwiegersohn E. Ador, während die physiologische Chemie D. Monnier übernahm. 1878 Emeritierung aus Gesundheitsgründen. Er arbeitete aber bis 1884 noch in einem Privatlaboratorium weiter. Sein Nachfolger an der Universität Genf wurde Graebe. Marignac erwarb sich durch seine genauen (Neu)Bestimmungen der Atomgewichte von 29 Elementen, die zur Widerlegung der Prout'schen Hypothese beitrugen, einen großen wissenschaftlichen Namen. Er stellte die Formeln einer Reihe von Si-, Ti-, W-, Zr-Verbindungen fest, entdeckte bei seinen Arbeiten über die Seltenen Erden das Gadolinium, Ytterbium und Holmium und forschte über physikalisch-chemische Probleme (latente Verdampfungswärmen, spez. Wärmen von Lösungen etc.).

Biogr.: Poggendorff II (1863), S. 52-53; III (1898), S. 872; IV (1904), S. 960.

Ador, in: Ber. 27 (1894), S. 979-1021 (mit Schriftenverzeichnis).

Ador, in: Arch. Sci. Phys. Nat. 32 (1894), S. 5-61 und S. 183-215 (mit Schriftenverzeichnis).

Cleve, in: J. Chem. Soc. 67 (1895), S. 468-489 (mit Schriftenverzeichnis).

Partington (1964), S. 875.

Brock, in: DSB 9 (1974), S. 109-111.

Markownikoff, W l a d i m i r Wasiljewitsch

(* 22.12.1838, Gouvern. Nischnij-Nowgorod; + 11.2.1904, Moskau)

Der Sohn eines Leutnants begann 1856 an der Staatswissenschaftlichen Fakultät der Universität Kasan Kameralia zu studieren. Im Rahmen dieses Studiums hörte er bei Butlerow, dessen Assistent er zeitweise war, Chemievorlesungen. Von 1865-1867 ermöglichte ihm ein Reisestipendium das Studium in Westeuropa: 1865 arbeitete er bei Erlenmeyer in Heidelberg, 1866 bei Baeyer in Berlin und schließlich bei Kolbe in Leipzig. Nach Rußland zurückgekehrt, wurde er 1867 Dozent, 1869 a.o. Prof. und 1870 schließlich o. Prof. für Chemie an der Universität Kasan. 1872 übernahm er eine o. Professur an der Universität Odessa, 1873 an der Universität Moskau. Obwohl er 1890 aus politischen Gründen emeritiert wurde, durfte er dennoch weiterhin ein Privatlaboratorium an der Universität Moskau behalten. Arbeiten vor allem über Isomerie bei aliphatischen Verbindungen, die Naphtha-Fractionen des kaukasischen Petroleums und zur Geschichte der russischen Chemie.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 873; IV (1904), S. 961-962;

V (1926), S. 808-809.

Decker, in: Ber. 38 (1905), S. 4249-4262 (mit Schriftenverzeichnis).

Leicester, in: J. Chem. Educ. 18 (1941), S. 53-57.

Partington (1964), S. 766.

Bykov, in: DSB 9 (18974), S. 130-132.

Martius, C a r l A l e x a n d e r von

(* 19.1.1838, München; + 26.2.1920, Straußenhof bei Reichenhall)

Sohn des bekannten Münchner Botanik-Professors Karl Friedrich Philipp v. Martius. Wurde durch den seit 1852 in München wirkenden Liebig für die Chemie gewonnen. Nachdem er zunächst eine Reihe von Semestern im Privatlaboratorium von Liebig gearbeitet hatte, ging er auf dessen Empfehlung zu Wöhler nach Göttingen, bei dem er promovierte. Daran anschließend arbeitete er, ebenfalls auf Empfehlung Liebig's, bei A.W. Hofmann am Royal College of Chemistry in London, zeitweilig als dessen Assistent. Zeitweise Industrietätigkeit bei Roberts, Dale & Co. in Warrington. Zusammen mit seinem Lehrer Hofmann siedelte er 1865 nach Berlin über, wo er Hofmann weiterhin als Assistent diente. Arbeiten über diverse Anilinfarbstoffe (z.B. Martiusgelb). 1867 gründete er gemeinsam mit seinem Freund Mendelssohn-Bartholdy die Gesellschaft für Anilinfabrikation in Rummelsburg bei Berlin, aus der später die AGFA hervorging. Lange Jahre Direktor der AGFA, später im Aufsichtsrat der Firma tätig. Sorgte dafür, daß deren Produktpalette nach und nach auch Teerfarbstoffe für die Photographie, pharmazeutische Produkte und synthetische Riechstoffe umfaßte. Die in England verlebten Jahre hatten für Martius sehr große Bedeutung, denn dort hatte er nicht nur ein wissenschaftliches Leben kennengelernt, das es zu dieser Zeit in dieser Form in Deutschland noch nicht gab, sondern auch eine chemische Großindustrie, die in Deutschland in diesen Jahren erst am Beginn einer großen Entwicklung stand. Nach seiner Rückkehr nach Deutschland gab er zusammen mit A.W. Hofmann und H. Wichelhaus den Anstoß, nach dem Vorbild der Londoner Chemical Society eine Deutsche Chemische Gesellschaft zu gründen. Viel Engagement widmete er weiterhin diversen Kommissionen und Vereinen, die die Interessen der chemischen Industrie standespolitisch vertraten.

Biogr.: Poggendorff V (1926), S. 813.

Wichelhaus, in: Ber. 53 (1920) A, S. 72-75.

Großmann, in: Verhandl. d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbe-
fleißes 99 (1920), S. 105-109 (mit Schriftenver-
zeichnis).

Großmann, in: Chemiker-Ztg. 44 (1920), S. 317-318.

Merz, V i k t o r

(* 25.12.1839, Odessa; + 25.2.1904, Zürich)

Sohn schweizerischer Eltern, die in Südrußland einen landwirtschaftlichen Großbetrieb hatten. 1852 Übersiedlung nach Zürich, wo er 1857 das Chemiestudium an Polytechnikum und Universität aufnahm (G. Staedeler, A. Bolley). 1861 kurzzeitiges Studium in München (J. Liebig). 1864 Promotion über ein anorganisches Thema in Zürich (G. Staedeler). 1866 Privatdozent. 1869 a.o. Prof., 1871-1893 o. Prof. in Zürich als Nachfolger von Staedeler. In seiner äußeren Erscheinung und in seinem Wesen war Merz ein Sonderling, in späteren Jahren der ausgeprägte Typ eines alten Junggesellen. Nur die Chemie schien ihn tief zu interessieren. Keine theoretischen, sondern nur präparative Arbeiten, hauptsächlich über aromatische Sulfonsäuren und Nitrile, Darstellung unsymmetrischer Ketone und aromatischer Amine aus Phenolen, Einführung von Schwefel und Halogenen in organische Verbindungen. Merz hat sich mit Ausnahme einiger weniger Veröffentlichungen nicht mit Farbstoffchemie beschäftigt, obwohl er eine große Zahl neuer, für die Farbstoffchemie wichtiger Produkte darstellte. Sehr enge Freundschaft mit W. Weith.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 904-905; IV (1904), S. 992.

Werner/Meister, in: Verhandl. d. Schweiz. Naturforsch. Ges.,
Jahresvers. 87 (1904), S. LX-CII (mit
Schriftenverzeichnis).

Partington (1964), S. 806.

Meyer, E r n s t Sigismund Christian von

(* 25.8.1847, Kassel, + 11.4.1916, Dresden)

Sohn eines kurhessischen Ministers. Begann 1866 das Chemiestudium bei Kolbe in Leipzig, ging 1868 für kurze Zeit zu Bunsen nach Heidelberg und kehrte im Herbst 1869 nach Leipzig zurück, wo er unter anderem auch Graebes "Kolleg über organische Chemie" hörte. 1872 Promotion, 1874 Habilitation, 1878 a.o. Prof. in Leipzig. Heiratete 1876 Kolbes Tochter Johanna. Nach dem Tod seines Schwiegervaters verließ er das Leipziger Universitätslaboratorium und richtete sich ein kleines Privatlaboratorium ein. 1893 o. Prof. der organ. Chemie am Polytechnikum Dresden. Er beschäftigte sich von 1871-1878 hauptsächlich mit anorganischen Themen (z.B. kolloidalem Silber, Gasanalysen), später dagegen fast ausschließlich mit organischen Arbeiten (z.B. über Dinitrile, Cyanalkine, Isatosaure). Einen Namen machte er sich vor allem als Chemiehistoriker: außer ausführlichen Nekrologen auf berühmte Chemiker und mehreren Jubiläumsschriften ist besonders seine 1888 in erster Auflage erschienene, mehrfach übersetzte "Geschichte der Chemie" zu nennen. Seit 1885 war er alleiniger Herausgeber des "Journal für praktische Chemie" und nahm aufgrund dieser Funktion 1892 auch am Genfer Nomenklatur-Kongress teil.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 910; IV (1904), S. 997;
 V (1926), S. 840.
 Hempel, in: Zs. f. angew. Chem. 29 (1916), S. 189.
 v. Walther, in: Chemiker-Ztg. 40 (1916), S. 477.
 Mohr, in: J. prakt. Chem. 203 (= N.F. 95) (1917), S. 1-36.
 Zaunick, in: Geschichtsblätter f. Technik, Industrie u.
 Gewerbe 5 (1918), S. 244-246.

Meyer, Victor

(* 8.9.1868, Berlin; + 8.7.1897, Heidelberg)

Sohn eines reichen Kattunfabrikanten. Begann 1865 bei A.W. Hofmann in Berlin Chemie zu studieren, wechselte im zweiten Semester zu Bunsen nach Heidelberg, bei dem er 1867 promovierte. Danach blieb Meyer noch ein Jahr lang Bunsens Assistent. Von 1868-1871 Arbeiten in Baeyers Labor an der Berliner Gewerbeakademie, wo Meyer sich mit Graebe, Baeyers damaligem Assistenten, anfreundete. Untersuchungen über stellungsisomere Benzolderivate. 1871 Prof. am Polytechnikum in Stuttgart. 1872 Prof. der Chemie und Direktor des analyt.-chem. Laboratoriums am Polytechnikum in Zürich. Als Graebe nach seinem Nervenzusammenbruch in der Schweiz Erholung suchte, kümmerte sich Meyer rührend um seinen alten Freund. In Zürich entstanden seine Arbeiten über die Nitroparaffine. Führt das Hydroxylamin als Carbonylgruppenreagens ein und entdeckte das Thiophen. In Zürich wurde auch seine berühmte Molekulargewichtsbestimmungsmethode entwickelt. Bestimmung der Dampfdichten, um die Dissoziationsgleichgewichte bestimmter Halogenmoleküle nachzuweisen. 1885 Prof. in Göttingen, 1889 als Bunsens Nachfolger Prof. der Chemie in Heidelberg. Entdeckung der Jodoso- und Jodoniumverbindungen. Da er unheilbar krank war, beging er 1897 Selbstmord. Meyer hinterließ nicht nur ein sehr vielseitiges wissenschaftliches Oeuvre, das gleichermaßen Forschungen auf dem Gebiet der organischen wie auf dem der physikalischen und anorganischen Chemie umfaßte, sondern auch ein berühmtes, zusammen mit Paul Jacobson verfaßtes Lehrbuch der organischen Chemie.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 908-909; IV (1904), S. 998-1000;
 V (1926), S. 847; VI (1938), S. 1719.
 Liebermann, in: Ber. 30 (1897), S. 2157-2168.
 Biltz, in: Zs. f. anorg. Chem. 16 (1898), S. 1-14.
 Meyer, in: Ber. 41 (1908), S. 4505-4718.
 Jacobson, in: ADB 55 (1910), S. 833-841.
 Partington (1964), S. 807-811.
 Costa, in: DSB 9 (1974), S. 354-358.

Müller, Hugo Heinrich Wilhelm

(* 31.7.1832, Wunsiedel/Oberfr.; + 23.5.1915, Crosby Hill/Surrey)

Sohn eines Spinnereibesitzers. 1850 zunächst Studium der Geologie in Leipzig, dann Wechsel zum Studium der Chemie. 1853 Promotion bei Wöhler in Göttingen. Dank Wöhlers Fürsprache, Mitarbeit in Liebig's Münchner Labor. Auf Empfehlung Liebig's 1854 Privatassistent des Fabrikanten Warren de la Rue in London, dessen Teilhaber er 1873 wurde. Aus diesen Londoner Jahren rührte Müllers Freundschaft mit so bedeutenden Chemikern wie A.W.v. Hofmann, J. Volhard, P. Griess und A. Kekulé her. Er arbeitete - soweit ihm die Leitung der Firma Zeit dazu

ließ - Über Halogenüberträger bei Halogenierungsreaktionen, Über pflanzliche Fasern (Cellulose) und Zucker. Er entdeckte die Rosolsäure in lange aufbewahrttem Phenol.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 945.

Müller, in: Ber. 48 (1915), S. 1023-1026.

Nietzki, R u d o l f Hugo

(* 9.3.1847, Heilsberg (Ostpr.); + 28.9.1917, Neckargemünd)

Sohn eines Rektors und Predigers. Lehre als Apothekergehilfe. Nach bestandenen pharmazeut. Staatsexamen Tätigkeit in einer Apotheke. Nach dem Deutsch-Französischen Krieg, in dem Nietzki in Kriegsgefangenschaft geraten war, trat er als Privatassistent in das Berliner Laboratorium von A.W. Hofmann ein, arbeitete dort nebenbei an seiner Doktorarbeit und promovierte 1874 in Göttingen. Danach Tätigkeit als analytischer Chemiker in einer Schwefelsäure- und Sodafabrik in Duisburg. 1876 ging er zurück an die Universität, um als Assistent an der Universität Leyden zu arbeiten. 1878 lernte er Heinrich Caro kennen, der ihm eine Stelle bei der Firma Kalle & Co. in Biebrich a.Rh. vermittelte. 1884 kam Nietzki nach Basel, um bei der Firma Geigy & Co. ein von ihm erfundenes Verfahren zur Herstellung von Safranin einzurichten. Nebenbei habilitierte er an der Universität Basel. 1887 a.o. Prof., 1903 o. Prof. für Chemie in Basel. Berühmte Arbeiten über polycyclische Chinone, Anilinschwarz, entwickelte wichtige Azofarbstoffe (z.B. das Biebricher Scharlach; synthetisierte 1884 den ersten blauen Azofarbstoff).

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 972; IV (1904), S. 1075-1076; V (1926), S. 906.

Ost, in: Zs. f. angew. Chem. 30 (1917), S. 285-287.

Nölting, in: Helv. Chim. Acta 1 (1918), S. 343-430.

Olshausen, Otto

(* 7.7.1840, Kiel; + 10.1.1922, Berlin)

Sohn des Orientalisten und Universitätsprofessors Justus Olshausen. Studierte nach seiner in Königsberg/Pr. verbrachten Schulzeit in Berlin, Heidelberg und Göttingen Chemie und gehörte in Berlin und Heidelberg zum engen Freundeskreis Carl Graebes; daher häufige Erwähnung seines Namens in Graebes Jugendbriefen an die Eltern. 1864 ging er zu A.W. Hofmann nach London und kehrte mit diesem 1865 nach Berlin zurück. Bis Mai 1868 Assistent bei A.W. Hofmann am Berliner Universitätsinstitut. Olshausen gehörte 1867 zu den Gründungsmitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Nach seiner Promotion (1868) in Heidelberg arbeitete Olshausen von 1868-1872 als Chemiker bei der Firma Karl Oehler in Offenbach a.M., von 1873-1876 bei Kalle & Co. in Biebrich a.Rh. und von 1877-1880 bei den Farbwerken Fr. Bayer & Co. Hierauf ließ er sich als Privatmann in Berlin nieder, wo er sich, unter nutzbringender Verwertung seiner chemischen Kenntnisse, besonders mit prähistorischen Forschungen beschäftigte. Der Initiative Olshausens war es zu verdanken, daß bei den Königl. Museen in Berlin ein Chemiker angestellt und damit ein Laboratorium für konservatorische Arbeiten geschaffen wurde.

Biogr.: Rathgen, in: Ber. 55 (1922) A, S. 22.

Perkin, William Henry
(* 12.3.1838, London; + 14.7.1907, Sudbury)

Sohn eines bekannten Baumeisters. Studierte bei A.W. Hofmann in London Chemie und war von 1854-1856 dessen Privatassistent. Als solcher arbeitete er über Anthracen und Naphthylamin. Fand 1856 durch Zufall den violetten Teerfarbstoff Mauvein, und nutzte diese Entdeckung, um die erste Anilinfarbenfabrik der Welt zu gründen. Für die von Graebe und Liebermann 1868 entdeckte Synthese des Alizarins fand Perkin eine praktikablere Darstellungsmethode und fabrizierte das Alizarin auch in seiner eigenen Fabrik. 1874 verkaufte er seine Teerfarbenfabrik, um sich wieder ganz der Forschung zu widmen. Er klärte die strukturellen Beziehungen zwischen der Wein-, Fumar- und der Zimtsäure auf, studierte die Wirkung von Acetanhydrid auf aromatische Aldehyde, synthetisierte das Cumarin, studierte die Einwirkung von Magnetfeldern auf das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Zwei seiner Söhne gingen ebenfalls als berühmte Chemiker in die Geschichte ein.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 1019; IV (1904), S. 1136;
V (1926), S. 957.

Meldola, in: Proc. Roy. Soc. London (Ser. A) 80 (1908), S. 38-59.

Cliffe, in: JSDC 73 (1957), S. 312-318.

Robinson, in: J. Chem. Educ. 34 (1957), S. 54-58.

Robinson, in: Endeavour 15 (1956), S. 92-101.

Partington (1964), S. 772-774.

Edelstein, in: DSB 10 (1974), S. 515-517.

Pictet, Amé Jules
(* 12.7.1857, Genf; + 11.3.1937, Genf)

Sohn eines Bankiers. Entstammte einer alten, angesehenen Genfer Patrizierfamilie. Begann bei Marignac in Genf Chemie zu studieren, ging 1877 aber zu Schmitt nach Dresden und 1879 zu Kekulé nach Bonn. 1880 Rückkehr nach Genf, wo er Graebes Assistent wurde. 1881 Promotion bei Graebe. Im Winter 1881/82 Studienaufenthalt bei Wurtz in Paris, 1882 Habilitation zum Privatdozenten. Von 1889-1893 Chemielehrer am Gymnasium in Genf. 1892 war Pictet einer der 4 Sekretäre der Genfer Nomenklatur-Konferenz. 1894 a.o. Prof. für "Spezielle Organische Chemie", 1899 o. Prof. für "Pharmazeutische und biologische Chemie und Toxikologie". 1906 wurde er Graebes Nachfolger als Direktor des Genfer Chemischen Universitätsinstitutes und als Inhaber des Lehrstuhles für organische und anorganische Chemie, den er bis 1932 innehatte. Sein Hauptarbeitsgebiet war die Konstitutionsaufklärung von Naturstoffen, insbes. Alkaloiden sowie deren Synthese (z.B. Nicotin, Papaverin, Laudanosin, Berberin, Maltose, Laktose). 1888 veröffentlichte er ein klassisches, mehrfach übersetztes Handbuch über Alkaloidchemie, andere Werke behandeln die fossilen Brennstoffe und die Kohlehydrate.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 1040; IV (1904), S. 1163-1164;
V (1926), S. 974-975; VI/3 (1938), S. 2013-2014; VII/a (1959),
S. 570.
[anonym], in: Nature 139 (1937), S. 661.
E. Cherbuliez, in: Ber. 70 (1937) A, S. 79-82.
G. Barger, in: J. Chem. Soc. (1938), S. 1113-1125.
Partington (1964), S. 827 (Fußnote).

Redtenbacher, F e r d i n a n d Jacob
(* 25.6.1809, Steyr/Oberösterreich; + 16.4.1863, Karlsruhe)

Redtenbacher wurde in dem durch seine Stahl- und Eisenindustrie berühmten Steyr, dem "österreichischen Birmingham" als Sohn eines Eisenhändlers geboren. Kaufmännische Lehre. 1825 technischer Zeichner bei der k.u.k. Baudirektion in Linz. 1825-1829 Studium des Maschinenbaus am Polytechnikum in Wien, wo er von 1829-1833 Assistent für Mechanik und Maschinenlehre war. 1833-1841 Lehrer für Mathematik und geometrisches Zeichnen an der Oberen Industrieschule in Zürich. 1841 Professor der Mechanik und Maschinenlehre am Polytechnikum in Karlsruhe, dessen Direktor er von 1857-1863 war. Unter seiner Leitung entstand dort eine eigene Fachabteilung "Maschinenbau", wurde ein neues, die mathematischen Grundlagenfächer betonendes Studienprogramm aufgestellt, ferner verstärktes Schwergewicht auf die praktischen Konstruktionsübungen gelegt, eine mechanische Werkstatt in Betrieb genommen, eine Sammlung mechanischer Unterrichtsmodelle angelegt. Er war einer der großen Didakten, die der Wissenschaft des Maschinenbaus an den Technischen Universitäten zur Emanzipation verhalfen. Er bemühte sich, von der Empirie loszukommen und alle technischen Erscheinungen mechanisch zu erklären und mit mathematischen Formeln zu erfassen. Aus seiner Schule sind so berühmte Männer wie Grashof, Reuleaux, Henschel und Benz hervorgegangen.

Biogr.: Poggendorff I (1863), S. 584-585; III (1898), S. 1098.
Kretzschmann, in: Zs. d. Vereins dt. Ingenieure 9 (1865),
S. 246-262.
v. Weech, in: ADB 27 (1888), S. 540-542.
Keller, in: Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt 96 (= N.F. 42)
(1910), S. 351-355 und S. 363-367.
Schnabel, in: Blätter f. Geschichte d. Technik 4 (1938), S. 66-71.
Körting, in: VDI-Zeitschrift 105 (1963), S. 449-451.
Mayr, in: DSB 11 (1975), S. 343-344.
Mauersberger, in: Maschinenbautechnik 33 (1984), S. 423-424.

Reverdin, F r é d é r i c
(* 17.7.1849, Coligny bei Genf; + 26.2.1931, Genf)

Studierte am Polytechnikum in Zürich Chemie bei E. Kopp und V. Meyer, und verbrachte kurze Zeit auch an der Gewerbeakademie in Berlin sowie an der Universität Heidelberg. 1873 wurde er Chemiker bei der Farbenfabrik P. Monnet & Co. in La Plaine bei Genf, wo er insbesondere über Triphenylmethan-Farbstoffe arbeitete. Er verfaßte mehrmals offizielle Berichte über die chemische Industrie auf verschiedenen Landes-, Gewerbe- und Weltausstellungen, Übersetzte Fittigs "Lehrbuch der Organischen Chemie" ins Französische und veröffentlichte 1880 gemeinsam mit E. Noelting die "Tabellen über die Konstitution des Naph-

thalins und seiner Abkömmlinge". Von 1887-1906 arbeitete er in E. Adors Genfer Privatlaboratorium, und setzte seine Forschungen ab 1907 dann in einem kleinen Privatlaboratorium an der Ecole de Chimie in Genf fort.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 1113-1114; IV (1904), S. 1236-1237; V (1926), S. 1040-1041; VI/3 (1938), S. 2156.
Ullmann, in: Ber. 64 (1931) A, S. 106-107.
[anonym], in: Helv. Chim. Acta 14 (1931), S. 1046-1067 (mit Schriftenverzeichnis).

Salkowski, Heinrich Otto

(* 13.4.1846, Königsberg; + 30.10.1929, Münster)

Von 1863-1868 Studium der Naturwissenschaften und insbesondere der Chemie in Königsberg, wo er 1868 promovierte. 1869/70 Assistent bei A.W. Hofmann in Berlin und 1870 bei Kekulé in Bonn. Von 1870-1874 Assistent bei Graebe in Königsberg. 1873 Privatdozent. Als Graebe Königsberg 1875 aus Gesundheitsgründen verließ, übernahm Salkowski stellvertretend dessen Amtspflichten. 1878 a.o. Prof.. Von 1879-1915 o. Prof. an der Akademie und Universität Münster. Für den Unterricht in analytischer Chemie stellte er "Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse" zusammen und gab für den Mediziner-Unterricht ein "Organisch-chemisches Praktikum" heraus.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 1166; IV (1904), S. 1301; V (1926), S. 1090; VI/4 (1939), S. 2274.
Großmann, in: Ber. 62 (1929 A, S. 127-128.

Schultz, Gustav Theodor August Otto

(* 15.12.1851, Finkenstein/Westpr.; + 21.4.1928, Bayern)

1870 begann er an der Universität Königsberg mit dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Sein Lehrer war hier vor allem C. Graebe, bei dem er im März 1874 promovierte. Nachdem er im Sommersemester 1874 Unterrichtsassistent bei Graebe war, ging er von 1875-1877 als Privatassistent zu Kekulé nach Bonn. In der gleichen Eigenschaft war er von 1877-1882 bei Fittig in Straßburg. Dort habilitierte er sich 1878 als Privatdozent und begann mit der Arbeit an seinem berühmten Werk "Die Chemie des Steinkohlentheers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe", das 1882 erstmalig erschien. Von 1882-1894 Tätigkeit als wissenschaftlicher Beirat und Leiter des Versuchslaboratoriums bei der Aktiengesellschaft für Anilinfärbikation in Berlin. 1895 kurze Tätigkeit bei der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz & Co. in Basel; im gleichen Jahr wurde er Privatdozent für Chemische Technologie an der Technischen Hochschule in München, wo er schon 1896 den Lehrstuhl für Chemische Technologie, Metallurgie und Eisenhüttenkunde übernehmen konnte, den er bis 1926 innehatte. Zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet der aromatischen Chemie, insbesondere über Benzidinfarbstoffe. Fruchtbare literarische Tätigkeit, die sich in vielen Buchveröffentlichungen niederschlug.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 1219; IV (1904), S. 1362;
 V (1926), S. 1137; VI/4 (1939), S. 2380.
 anonym, in: Zs. f. angew. Chem. 34 (1921), S. 613.
 anonym, in: Chemiker-Ztg. 45 (1921), S. 1197.
 Brass, in: Zs. f. angew. Chem. 35 (1922), S. 172-175.
 [anonym], in: Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt 114 (= N.F. 60)
 (1928), S. 131-132.
 Bucherer, in: Ber. 61 (1928) A, S. 82-83.

Seubert, K a r l

(* 1.11.1815, Karlsruhe; + Dezember 1868, Karlsruhe)

Studierte erst Medizin und dann bei Liebig in Gießen Chemie. Längere Tätigkeit in einer chemischen Fabrik in Rüppur, wo er sich mit der Verbesserung der Phosphorfabrikation beschäftigte. 1844 Assistent, dann Dozent, 1850 Professor für Chemische Technologie am Polytechnikum in Karlsruhe. Bei seinem Hauptarbeitsgebiet, der technologischen Chemie, kamen ihm seine Erfahrungen in der Fabrikpraxis sehr zugute. Seuberts Vorlesungen fanden durch seinen fesselnden Vortragsstil allgemein große Anerkennung. 1867 schrieb er ein "Handbuch der unorganischen Waarenkunde", das Teil einer umfangreichen "Encyclopädie der Handelswissenschaften" werden sollte.

Biogr.: anonym, in: Badische Biographien (1875), Teil 2, S. 298.

Ullmann, F r i t z

(* 2.7.1875, Fürth/Bayern; + 17.3.1939, Genf)

Sohn eines Metallpulver-Fabrikanten. Studium der Chemie an der Nürnberger Industrieschule, das er 1893-1895 in Genf fortsetzte. 1895 Promotion in Lausanne mit einer Arbeit über Derivate der Benzoylbenzoesäure. 1896 Assistent, 1898-1905 Privatdozent bei C. Graebe in Genf. 1906 Habilitation für "Technologie der Farbstoffe" an der TH Charlottenburg. Erst relativ spät, nämlich im Jahre 1922, erhielt er dort einen ordentlichen Lehrauftrag, den er bis 1926 wahrnahm. von 1926-1939 lebte Ullmann, der 1910 die Chemikerin Irma Goldberg, ebenfalls eine Graebe-Schülerin, heiratete, wieder in Genf. Er ist vor allem durch seine "Enzyklopädie der technischen Chemie" bekannt geworden, deren erste Auflage in 12 Bänden in den Jahren 1914-1922 erschien. Nach seiner Übersiedlung nach Genf bereitete er die zweite Auflage dieses heute immer wieder neubearbeiteten und neuaufgelegten Werkes vor, die dann in den Jahren 1928-1932 in 10 Bänden erschien. Entwicklung mehrerer viel gebrauchter Synthesemethoden: Einführung des Dimethylsulfats als Alkylierungsmittel (1900), feinverteiltes Kupfer als Reagens zur Eliminierung von Halogen aus Arylhalogeniden zur Synthese von Diphenylderivaten, katalytische Wirkung von Kupferbronze bei der Umsetzung von Halogenarylen mit aromatischen Aminen zur Bildung von Diarylaminderivaten (Ullmann-Reaktion). Arbeiten über Reinigungsverfahren für Acetylen, Veröffentlichungen über die Chemie des Acridons, der Anthrachinon-thioxanone und anderer Anthrachinonderivate.

Biogr.: Poggendorff IV (1904), S. 1535-1536; V (1926), S. 1282-1283; IV/4 (1939), S. 2719; VII a/1 (1961), S. 745.

Meyer, in: *Helv. Chim. Acta* 23 (1940), S. 93-100 (mit Schriftverzeichniss).

Meyer, in: *Compte Rendu des Séances de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève* 57 (1940), S. 17-19 (= *Suppl. aux Arch. Sci. Phys. Nat.* 20 (1940)).

Vangerow, K a r l Adolf v.

(* 5.6.1808, Schiffelbach/Marburg; + 11.10.1870, Heidelberg)

1824-1828 Studium der Rechtswissenschaften, Philosophie und Philologie in Marburg, wo er 1830 promovierte und sich im gleichen Jahr an der juristischen Fakultät habilitierte. 1833 a.o. Prof., 1837 o. Prof. der Rechte in Marburg. 1840 o. Prof. des Römischen Rechts in Heidelberg. Er tat sich - im Gegensatz zu seinem Freund und Heidelberger Kollegen, dem Historiker Ludwig Häusser, - durch besonderes politisches Engagement nicht hervor. Verfasser eines bedeutenden Lehrbuches der Pandekten.

Biogr.: Landsberg, in: *ADB* 39 (1895), S. 478-482.

v. Stintzing, in: *Badische Biographien* (1875), Teil 2, S. 382-385.

Weith, W i l h e l m

(* 9.5.1844, Homburg v.d. Höhe; + 29.11.1881, Ajaccio/Korsika)

Chemiestudium am Polytechnikum in Zürich (A. Bolley) und Heidelberg (R. Bunsen). Promotion in Heidelberg. 1866 Habilitation in Zürich, 1870 a.o. Prof.. Besonderes Interesse an Geologie, hydrobiologische Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung der Gewässer und darin lebenden Organismen. 1874 o. Prof. in Zürich. Viele Untersuchungen gemeinsam mit seinem Freund V. Merz. Schon in jungen Jahren Lungenleiden, dem er im Alter von 37 Jahren erlag.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 1430.

Meyer, in: *Ber.* 15 (1882), S. 3291-3309.

Weizmann, C h a i m

(* 27.11.1874, Motol/zarist. Rußland; + 9.11.1952, Rehovot/Israel)

Chemiestudium an der TH Darmstadt und der TH Berlin-Charlottenburg (1895-1898) bei C. Liebermann. Als dessen Schüler A. Bistrzycki an der Universität Fribourg berufen wurde, folgte ihm Weizmann, in die Schweiz. 1899 Promotion mit einer Arbeit über Chinone (A. Bistrzycki). 1900-1904 Privatdozent bei C. Graebe in Genf, wo er erstmals seine Tätigkeit als Zionist begann. Forschungen über Naphthochinone. Zahlreiche Patente bei französischen und deutschen Farbstoffabriken. Seit 1904 Dozent für Biochemie im Laboratorium von W.H. Perkin jun. in Manchester. Biochemische Forschungen über Peptide, Proteine, photochemische Reaktionen von Aminosäuren. Sein Verfahren zur Vergärung stärkehaltiger

Substrate zu kriegswichtigem Aceton und Butylalkohol nutzte die britische Industrie während des Ersten Weltkrieges zur Herstellung von Pulver. Von 1916-1919 Leiter der Admiralitätslaboratorien. Nach der Balfour-Declaration (1917) "zur Gründung einer nationalen Heimstätte für das jüdische Volk in Palästina" verstärkte politische Aktivitäten, so daß Weizmann seine wissenschaftliche Tätigkeiten bis 1931 völlig aufgab. 1931 Einrichtung eines Privatlaboratoriums in London. Tätigkeit als wissenschaftlicher Berater. 1934 Gründung des "Daniel Sieff Research Institute" (späteres Weizmann-Institut) in Rehovot/Israel nach dem Vorbild der Kaiser-Wilhelm-Institute in Berlin-Dahlem. Seit 1920 Präsident der zionistischen Weltorganisation. 1948 provisorisches Staatsoberhaupt, 1949 Präsident des Staates Israel. Zwischen 1899 und 1950 nicht weniger als 102 wissenschaftliche Abhandlungen und 111 Patente.

Biogr.: Fieser, in: Weisgal (1944), S. 275-291 (mit Schriftenverzeichnis).

Bergmann, in: J. Chem. Soc. (1953), S. 2840-2844.

Beer, in: DSB 14 (1976), S. 247-248.

Weltzien, C a r l

(* 8.2.1813, Petersburg; + 14.11.1870, Karlsruhe)

Einziger Sohn eines Kaufmanns. 1823 siedelte er mit seinem Eltern von Rußland nach Karlsruhe über. 1831-1835 auf Wunsch des Vaters Studium der Medizin in Heidelberg und Göttingen. 1835 Dr. med. in Heidelberg. Seine wirkliche Neigung galt aber nicht der Medizin, sondern der Chemie, so daß er noch einmal zu studieren begann. 1840 Studium der Chemie bei Mitscherlich in Berlin. 1841 Dozent am Polytechnikum und Lyceum in Karlsruhe. 1842 a.o. Prof. in Karlsruhe. Zu seinen besonderen Verpflichtungen gehörte es, an der Forstschule des Polytechnikums Vorlesungen über Agrikulturchemie zu halten. 1850-1868 o. Prof. am Karlsruher Polytechnikum. Sein Nachfolger dort wurde Lothar Meyer. In die Amtszeit Weltziens fiel der Erste Internationale Chemikerkongreß, der 1860 unter seinem Vorsitz in Karlsruhe stattfand. Arbeiten über verschiedene organische Substanzen, über die Oxidationsstufen des Stickstoffs, Analysen von Mineralien, Mineralquellen, Schießpulver.

Biogr.: Poggendorff II (1863), S. 1294-1295; III (1898), S. 1431.

Birnbaum, in: Ber. 8 (1975), S. 1698-1702.

Oppenheimer, in: ADB 41 (1896), S. 698.

Partington (1964), S. 489 (Fußnote).

Werther, August Friedrich G u s t a v

(* 1.8.1815, Rossla/Harz; + 29.6.1869, Königsberg/Pr.)

Sohn des gräfllich Stolberg-Rosslaer Justizrates Werther. Auf Wunsch der Eltern Studium der Theologie und Philosophie in Göttingen und Halle, das er 1839 in Magdeburg abschloß. Obwohl ihm durch Vermittlung des Grafen zu Rossla eine Pfarrstelle sicher gewesen wäre, entschloß er sich - angeregt durch naturwissenschaftliche Vorträge - zu einem Zweitstudium der Naturwissenschaften. Da die Mutter diesen Entschluß nicht billigte und ihm jegliche Mittel verweigerte, war er gezwungen, sich sein weiteres Studium selbst zu finanzieren: so wurde er Erzieher der Mitscherlich'schen Söhne und hatte nebenbei Gelegenheit, bei Mitscherlich chemisch zu arbeiten. 1843 Promotion, danach Anstellung an

der Artillerieschule Berlin. Für den dortigen Unterricht verfaßte er ein Lehrbuch "Die unorganische Chemie für die Artillerie- und Ingenieurschule in Berlin". 1853 Ruf an die Universität Königsberg. Vom gleichen Jahr an war er Redakteur des "Journal für praktische Chemie", in dem er auch alle seine Untersuchungen veröffentlichte. 1869 starb er in Königsberg an Typhus, sein Nachfolger wurde Graebe.

Biogr.: Poggendorff II (1863), S. 1303-1304; III (1898), S. 1432.
[anonym], in: J. prakt. Chem. 107 (1869), S. 192.
Liebreich, in: Ber. 3 (1870), S. 372-374.

Wichelhaus, Carl Hermann
(* 8.1.1842, Elberfeld; + 28.2.1927, Heidelberg)

Chemiestudium in Bonn, Göttingen und Heidelberg, wo er 1863 mit einer Dissertation über Meteoreisen promovierte. Danach Mitarbeiter von Kekulé in Gent und von Frankland in London. 1867 Habilitation Berlin. 1870 Übernahme in den Unterricht in Technologie an der Berliner Universität, an der er 1873 o. Prof. wurde. 1883 konnte er das "Technologische Institut der Universität Berlin" - das erste an einer deutschen Universität - einweihen. Seine Arbeiten befaßten sich hauptsächlich mit chemisch-technologischen Fragestellungen: mit der Alkalischmelze von Sulfonsäuren, industriell verursachter Gewässerverschmutzung, Problemen der Rübenzuckerindustrie. Als namhafter Vermittler zwischen akademischer Chemie und chemischer Industrie wurde er - zeitweise Mitglied der K. Techn. Deputation für Gewerbe und des K. Patentamtes - mit mancherlei repräsentativer Tätigkeit betraut, z.B. bei der Organisation von Weltausstellungen. Er spielte als Gründungsmitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft eine zentrale Rolle.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 1439-1440; IV (1904), S. 1628;
V (1926), S. 1362-1363; VI/4 (1939), S. 2872.
Schlenk, in: Ber. 60 (1927) A, S. 59-62.
Partington (1964), S. 513 (Fußnote).

Witt, Otto Nikolaus
(* 31.3.1853, Petersburg; + 23.3.1915, Berlin)

1866 siedelte Witt mit seinen Eltern nach Zürich über, wo er am Polytechnikum Chemie studierte. Vor der Promotion zwischenzeitliche Tätigkeit als Analytiker in einer Eisenhütte bei Duisburg, dann in einer Kattundruckerei in der Nähe Zürichs. 1875 Promotion in Zürich mit einer Arbeit über das m-Dichlorbenzol und aromatische Nitrosamine. Anschließend Tätigkeit in einer Anilinfarbenfabrik bei London. Dort Entdeckung des Farbstoffs Chrysoidin sowie der Tropäoline, die der Produktion der Azofarbstoffe zu allgemeiner Anerkennung verhalfen. 1879 vorübergehende Tätigkeit in den Farbwerken von Leopold Cassella in Frankfurt/M., dann an der von E. Noebling geleiteten Chemieschule in Mülhausen/Els., von 1882-1885 Direktor des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim. 1885 an der TH Berlin, an der er sich ein Jahr später für "Bleicherei, Färberei und Zeugdruck mit besonderer Berücksichtigung der Farbstoff-Fabrikation" habilitierte. Dort 1891 o. Prof. für Technische Chemie als Nachfolger von Prof. Weber. 1893 Mitglied der Jury der Weltausstellung in Chicago, 1900 für die Weltausstellung in Paris. 1903 Präsident des Internationalen Kongresses

für angewandte Chemie in Berlin. 1906 Vertreter des Deutschen Reiches auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom, 1909 in der gleichen Eigenschaft in London. Überaus fruchtbare Tätigkeit als Gutachter, Forscher (Teerfarbenchemie, Textilchemie, anorganische und technische Chemie, Keramik), Lehrer der Technologie und als Schriftsteller: 1889 gründete er die Zeitschrift "Prometheus", in der wissenschaftliche Entwicklungen in allgemeinverständlicher Form abgehandelt wurden und die er bis 1912 leitete.

Biogr.: Poggendorff III (1898), S. 1456; IV (1904), S. 1656-1657; V (1926), S. 1384.
 Binz, in: Zs. f. angew. Chem. 28 (1915), S. 193-196.
 Noelting, in: Chemiker-Ztg. 39 (1915), S. 441-449.
 Noelting, in: Ber. 49 (1916), S. 1751-1832 (mit Schriftenverzeichnis).
 D'Ans, in: Chemiker-Ztg. 77 (1953), S. 279-281.

2. Dokumentarischer Anhang

Vertrag zwischen der BASF
und C. Graebe und
C. Liebermann

Firmenarchiv der BASF
Ludwigshafen
(= Urkunden der BASF,
Bd. 1, Blatt 38)

V E R T R A G

Zwischen der Badischen Anilin & Soda-Fabrik in Mannheim und den Herren Dr. Graebe und Dr. Liebermann andererseits ist folgender Vertrag verabredet und abgeschlossen worden.

§ 1

Die Herren Dr. Graebe & Dr. Liebermann überlassen die Ausbeutung ihrer bereits genommenen und noch zu nehmenden Patente mit Ausnahme des unter § 11 gedachten Falles, auf die Darstellung von künstlichem Alizarin an die Badische Anilin & Soda Fabrik unter folgenden Bedingungen.

§ 2

Die Bad. Anilin & Soda Fabrik verpflichtet sich, die Fabrication des Alizarin sofort nach Ermittlung des Gewinn bringenden Fabrications-Verfahrens im großen Maaßstabe ins Leben zu rufen und die Production im ausgedehnten Maaßstabe zu betreiben.

§ 3

Die Herren Dr. Graebe & Liebermann erklären sich bereit, die Bad. Anilin & Soda Fabrik mit Rath zu unterstützen und jede Auskunft, so weit es in ihrem Erachten steht, zu ertheilen. Dagegen wird genannten Herren jederzeit die Einsicht in die Fabrication dieser Branche in dem Etablissement der Fabrik gestattet.

§ 4

Die Bad. Anilin & Soda Fabrik verpflichtet sich von dem gesammten Umsatze in Alizarin den Patent-Inhabern, mithin dHerren Dr. Graebe & Dr. Liebermann für den Zeitraum von 14 Jahren und zwar vom 1 Juli d.J. bis zum 1 Juli 1883 eine Abgabe von 3% nach dem Facturenwerthe zu zahlen. Ohne Genehmigung dHerren Dr. Graebe & Liebermann ist die Badische Anilin & Sodafabrik nicht berechtigt einem Dritten die Fabrication in Alizarin zu übertragen.

Zur Alizarin Production werden alle Farbstoffe aus Anthracen gerechnet, welche dieselbe technische Verwendung finden, wie die Krapp-Farbstoffe.

Sollte das Alizarin von der Badischen Anilin & Soda Fabrik zu Fabrications-Zwecken verwendet werden, so erhalten dHerren Dr. Graebe & Liebermann die bedingenen 3% des Verkaufwerths des in die Fabrication gehenden Quantums.

§ 5

Die Bad. Anilin & Soda Fabrik verpflichtet sich, für das Alizarin Geschäft eigene Bücher zu führen und stellt die Verkaufsbücher jederzeit dHerren Patentbesitzern zur Einsicht frei. Das vereinbarte Aversum von 3% des Umsatzes ist auch dann von dem ganzen Umsatz während der 14 Jahre zu zahlen, falls Verbesserungen in der Herstellung des künstlichen Alizarins von dHerren Dr. Graebe & Dr. Liebermann oder sonst von einer Seite gemacht werden und wenn selbst dadurch bedeutende Abweichungen in dem Verfahren eintreten sollten.

§ 6

Die Bad. Anilin & Soda Fabrik verpflichtet sich, die Bedingungen, unter denen die Patente ertheilt sind und welche dHerren Dr. Graebe & Dr. Liebermann mitzuthellen haben, zu erfüllen. Sollte durch Verschulden der Bad. Anilin & Soda Fabrik irgend ein Patent werthlos werden, so zahlt diese für jedes erloschene Patent eine Conventionalstrafe von Fl 5000.- sage fünf tausend Gulden an die Patent=Inhaber.

§ 7

Am Ende eines jeden Kalenderjahres spätestens am 31 Januar wird von der Bad. Anilin & Soda Fabrik dHerren Dr. Graebe & Dr. Liebermann eine genaue Aufgabe des Umsatzes im vorhergehenden Jahre und die Berechnung des auf Letztere entfallenden Nutz=Antheils eingereicht. Ein Regreß gegen die Richtigkeit steht den Patent=Inhabern binnen sechs Wochen nach Empfang der Berechnung zu. Der Betrag von 3% der Factura von dem Gesamtumsatze muß spätestens vier Wochen nach abgesandter Berechnung also bis Ultimo Februar von der Bad. Anilin & Soda Fabrik gezahlt werden. Etwaige Ausfälle an ausstehenden Schulden, werden von den 3% nicht gekürzt.

§ 8

Jeder der Patent Inhaber, also sowohl Herr Dr. Graebe als Herr Dr. Liebermann ist berechtigt, die Hälfte des entfallenden Nutzanteils für sich ausgezahlt zu erhalten, gleichviel ob Seitens des Anderen Einwendungen gegen die Berechnung erhoben werden oder nicht. Ebenso ist jeder derselben befugt, seinen Nutzanteil dritten Personen zu endiren, sowie sie zur Empfangnahme der Zahlungen zu autorisiren.

§ 9

Ogleich manche der Patente früher erlöschen, bleibt darauf die in § 4 festgesetzte Betheiligung für die ganze Dauer des Vertrags für sämtliche Alizarin Production in Kraft.

§ 10

Falls einer der jetzigen Patentinhaber während der Dauer dieses Vertrages mit Tode abgehen sollte, so gehen seine sämtlichen Rechte auf seine Erben über.

§ 11

Die Patent=Inhaber verpflichten sich, auf Antrag der Bad. Anilin & Soda Fabrik Patente auf die vorgedachte Erfindung in allen ihnen von Letzterer zu bezeichnenden Staaten nachzusuchen. Ausgenommen von dieser Bestimmung wird das Patent für die Vereinigten Staaten von Nord=Amerika. Während der Fabrik die Ausbeutung aller übrigen Patente überlassen bleibt, sind die Herrn Dr. Graebe und

Dr. Liebermann berechtigt, das Patent für die Vereinigten Staaten Nord Amerikas anderweitig zu verkaufen. Der Erlös dafür wird zur Hälfte den Patent Inhabern, zur Hälfte der Bad. Anilin & Soda Fabrik gezahlt.

§ 12

Sollte die Bad. Anilin & Soda Fabrik nicht binnen Jahresfrist unter der in § 2 festgestellten Modalität mit der Einrichtung einer Alizarin Fabrik vorgegangen sein, so bleibt es den Patent-Inhabern überlassen, den Vertrag sofort aufzuheben & eine Entschädigung von Th 10 000.- sage Zehn Tausend Thaler zu beanspruchen. Trotz der gezahlten Entschädigung ist jedoch die Bad. Anilin & Soda Fabrik zur ferneren Anfertigung des künstlichen Alizarins nach dem bis dahin befolgten Verfahren nicht befugt.

§ 13

Im Falle in einem, dem Jahre 1871 nachfolgenden Jahre die 3% vom Facturenwerth nicht wenigstens Fl 6000.- betragen, oder dieser Betrag von der Badischen Anilin & Soda Fabrik den Herren Patent-Inhabern nicht gezahlt wird, so steht denselben die Auflösung dieses Vertrages frei und darf die Badische Anilin & Soda Fabrik dann die in § 4 näher praecisirten Artikel nicht weiter fabriciren.

§ 14

Sollte vor Ablauf dieses Vertrages die Bad. Anilin & Soda Fabrik in andere Hände übergehen, so sind deren Rechtsnachfolger verpflichtet, in diesen Vertrag einzutreten. Bei Auflösung derselben sind dHerren Dr. Graebe & Dr. Liebermann alleinige Besitzer der sämtlichen Patente auf die Darstellung des künstlichen Alizarins.

§ 15

Alle durch die Patente entstandenen Kosten werden den Patent-Inhabern sofort von der Bad. Anilin & Soda Fabrik baar zurückerstattet, für die neu zu nehmenden Patente hat die Bad. Anilin & Soda Fabrik die Kosten zu tragen.

Vorstehender Vertrag wurde doppelt ausgefertigt & von beiden Theilen unterschrieben.

Mannheim, 29 Mai 1869

Badische Anilin & Soda Fabrik
Fr Engelhorn
C Graebe
C. Liebermann

S Ladenburg

Zu vorstehendem Vertrag wurden heute von beiden contrahirenden Theilen folgende Zusätze vereinbart:

- 1.) Anstatt der in § 4 genannten Beteiligung von 3% vom Facturenwerth erhalten die Herren Dr. C. Graebe & Dr. C. Liebermann einen Antheil am Reingewinn, welchen die Bad. Anilin & Soda Fabrik aus der Alizarinfabrication erzielt.
- 2.) Dieser Reingewinn wird ermittelt, indem die zur Alizarinfabrication verwendeten Materialien zum Einkaufspreise & soweit es eigene Fabricate der Bad. Anilin & Soda Fabrik sind, zum mittleren Facturapreise gerechnet und die Konten von Gehalten, Löhnen, Wasser, Dampf & Reparaturen zugefügt werden. Zu dem so ermittelten Ersterbungspreis werden 6% Generalspesen (Capitalzinsen und Amortisation) zugeschlagen. Der dann überschießende Saldo des Habens der Alizarinfabrication bildet den Reingewinn.

- 3.) Bei einem Reingewinn von Fl. 100,000.- pro Jahr erhalten die Herren Dr. C. Graebe & Dr. C. Liebermann 10%, bei Fl 200,000.- 8%, bei Fl 300,000.- & darüber hinaus 6%.
- 4.) Der § 6 des vorstehenden Vertrags wird aufgehoben.
- 5.) Mit Bezug auf § 13 wird bestimmt, daß, wenn in einem dem Jahre 1871 nachfolgenden Jahre der Antheil der Herren Dr. C. Graebe & Dr. C. Liebermann nicht Fl 6000.- beträgt, diese Summe von der Bad. Anilin & Soda Fabrik zu completiren ist.
- 6.) Für das abgelaufene halbe Jahr vom 1 Januar bis 30 Juni 1872 wird den Herren Dr. C. Graebe & Dr. C. Liebermann die Betheiligung von 3% vom Facturawerthe am 1 October d.J. ausgezahlt.
- 7.) Die Verrechnung nach dem neuen Modus der Betheiligung am Reingewinn geschieht ^[J] am 1 Juli 1872 beginnend ^[J] zum ersten Male am 30 Juni 1873 und so fort ^[J] jedes Jahr am 30 Juni bis zu diesem Termin des Jahres 1883.-
- 8.) Im Falle der von der Bad. Anilin & Sodafabrik eingeleitete Verkauf des französischen Patents an die Herren Thomas Frères in Avignon perfect wird, erhalten die Herren Dr. C. Graebe & Dr. C. Liebermann 25% des Nutzens, welcher der Bad. Anilin & Soda Fabrik Netto aus diesem Geschäfte verbleibt.

Ludwigshafen a/Rh., 19 September 1872

C. Graebe
C. Liebermann

Badische Anilin & Soda Fabrik
Fr Engelhorn

V E R T R A G

Zwischen der Bad. Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen bei Mannheim einerseits, & den Herren Prof. Graebe & Dr. Liebermann andererseits ist heute folgender Zusatz-Vertrag zu dem unter dem 29^{ten} Mai 1869 von denselben contrahirenden Theilen geschlossenen Verträge verabredet und abgeschlossen worden.-

§ 1

Die Bestimmungen des § 11 des Vertrages vom 29^{ten} Mai 1869 bezüglich des amerikanischen Patentess sind hierdurch aufgehoben.-

§ 2

Die Herren Graebe & Liebermann Übertragen alle aus ihren bis zu diesem Tage in Amerika genommenen Patenten auf Darstellung von künstlichem Alizarin (Patent 95.465 vom 5^{ten} Oct. 1869 & 4320 & 4321 vom 4 April 1871) fließenden Rechte und Pflichten auf die Bad. Anilin- & Soda-Fabrik.

§ 3:

Dagegen verpflichtet sich die Bad. Anilin- & Soda-Fabrik bei etwaigem Verkauf der nach § 2 auf sie übertragenen Patente die Hälfte des Erlöses den Herren Graebe & Liebermann in der Weise auszuzahlen, daß jedem derselben, also sowohl Herrn Prof. Graebe als Herrn Dr. Liebermann ein Viertel der ganzen Verkaufssumme ausgezahlt wird.-

Ludwigshafen, 20 Februar 1872

C. Graebe
Dr. C. Liebermann

Badische Anilin & Soda Fabrik
Fr Engelhorn

C. Graebe an die BASF
Autograph

An die
Badische Anilin & Soda Fabrik
in Ludwigshafen a/Rh.

Berlin 22 April 1873

In freundlicher Beantwortung der an uns Beide gerichteten gleichlautenden Briefe vom 18 April d.J. bestätigen wir auch unsererseits schriftlich das mündliche Übereinkommen, nach welchem der Paragraph drei des Zusatzes vom 19 Sept. 1872 zu unserem Vertrag in der Art abgeändert wird, daß von jetzt an unser Gewinnantheil in folgender Weise zu berechnen ist.

Wir erhalten bei einem Reingewinn

bis zu Fl	150 000	10%	des Gesamtgewinns
" "	200 000	9%	" "
" "	250 000	8%	" "
" "	300 000	7%	" "
und darüber hinaus		6%	" "

Sie bestens grüßend zeichnen wir

Hochachtungsvoll
C. Graebe
C. Liebermann

Uebereinkommen zwischen der Bad. Anilin= & Soda-Fabrik Ludwigshafen a.Rh und den Herren Professor Dr. Liebermann in Berlin und Professor Dr. Graebe in Königsberg

§ 1

Die Herren Graebe und Liebermann verkaufen alle ihre Patente, betreffend das künstliche Alizarin, soweit sie sich gegenwärtig noch in ihrem Besitz oder Mitbesitz befinden, an die Bad. Anilin= & Soda-Fabrik.

§ 2

Hierfür zahlt die Badische Anilin= & Soda-Fabrik am 1^{ten} April 1877 jedem der Herren Graebe und Liebermann die Summe von M 63 479.27 sage Drei und sechzig Tausend vier Hundert neun und siebenzig Mark 27 Pfennige und zwar M 31 779.27 in Baarem und M 31 700.- in Wechseln auf die Badische Anilin= & Soda-Fabrik zahlbar am 1^{ten} December 1878.

§ 3

Die Ansprüche der Verkäufer gehen im Todesfall auf deren Erben über.

§ 4

Die Verträge zwischen der Bad. Anilin= & Soda-Fabrik und den Herren Graebe und Liebermann vom 29 Mai 1869, 19 September 1872 und 20 Februar 1872 sind mit erfolgter Auszahlung der Kaufsumme aufgehoben; doch werden die Herren Graebe und Liebermann die Badische Anilin= & Soda-Fabrik gerne weiter mit ihrem Rath und Auskunft unterstützen.

§ 5

Die Badische Anilin= & Soda-Fabrik bekennt sich, im Besitz der ihr in § 1 abgetretenen Dokumente zu sein.

Dreifach gefertigt, unterschrieben & jedem Theil ein Exemplar zugestellt.

Ludwigshafen Rh, Berlin und Königsberg am 26^{ten} October 1876.

Prof. C. Liebermann
C. Graebe

Bad. Anilin= & Soda-Fabrik
Fr Engelhorn August Clemm

Genehmigt:
Der Aufsichtsrat
Knosp.

Englisches Alizarinpatent (Brommethode) für Carl Liebermann und Carl Graebe
vom 18.12.1868 (No. 3850)



A.D. 1868, 18th DECEMBER N° 3850.

Coloring Matters.

LETTERS PATENT to Charles Liebermann and Charles Graebe, of Berlin, in the Kingdom of Prussia, Chemists, for the Invention of "**IMPROVEMENTS IN PREPARING COLORING MATTERS.**"

Scaled the 15th June 1869, and dated the 18th December 1868.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Charles Liebermann and Charles Graebe at the Office of the Commissioners of Patents, with their Petition, on the 18th December 1868.

We, CHARLES LIEBERMANN and CHARLES GRAEBE, of Berlin, in the
5 Kingdom of Prussia, Chemists, do hereby declare the nature of the said Invention for "**IMPROVEMENTS IN PREPARING COLORING MATTERS,**" to be as follows:—

This Invention has for its object improvements in preparing coloring matters for dyeing and printing, and for this purpose we take the
10 substance known by the name anthracene or paranaphthalin, which is formed under the high boiling portions of coal tar, and is prepared and

Liebermann & Graebe's Improvements in Coloring Matters.

purified by distillation and crystallization. From this substance can be obtained by nitric acid, as is well known to chemists, a compound of the formula $C_{14}H_8O_2$ ($C = 12, O = 16$), which is called oxanthracene or anthrachinon.

We prepare the anthrachinon by the following new methods :—

5

(1.) Anthracene is treated by bi-chromate of potassium and sulphuric acid or acetic acid at the temperature of boiling water or higher, or instead of chromate of potassium any other salt of chromic acid can be employed.

(2.) Anthracene is entirely, or for the greatest part, dissolved in acetic acid heated at 100° to $120^\circ C.$, and is converted into anthrachinon by the addition of the necessary quantity of nitric acid.

We mix the anthrachinon thus obtained with bromine, by pressure in the proportion of one equivalent of anthracene to four equivalents of bromine, and heat it to $80-130^\circ C.$ in a closed vessel. Great quantities of hydrobromic acid are produced, which can be collected by leading it into water or an alkaline solution, our new substance of the formula $C_{14}H_6Br_2O_2$ (bibromanthrachinon) remaining in the vessel in a solid state. The bibromanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_2$ can also be prepared in the following way :—Bromine acting on anthracene at the temperature of the air forms a crystalline mass, which treated with a solution of caustic potass in alcohol gives a substance of the formula $C_{14}H_6Br_4$ (tetrabromanthracene), which is changed by oxidating agents into bibromanthrachinon, $C_{14}H_6Br_2O_2$; or instead of bromine chlorine can be employed in the same manner for the production of bichloranthrachinon. On treating the bibromanthrachinon or bichloranthrachinon with a concentrated solution of caustic potass or soda to $180-260^\circ C.$ a blue color is produced by the formation of the potassium or sodium salt of alizarine. The alkaline mass thus obtained is extracted by water, and from the violet solution yellow flocks of alizarine are precipitated by an organic or inorganic acid. The alizarine prepared in this artificial way is perfectly pure and can be employed in all the applications to which the different preparations of madder are used.

10

15

20

25

30

Specification.

A.D. 1868.—N° 3850.

3

Liebermann & Graebe's Improvements in Coloring Matters.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent, filed by the said Charles Liebermann and Charles Graebe in the Great Seal Patent Office on the 17th June 1869.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, we, CHARLES
5 LIEBERMANN and CHARLES GRAEBE, of Berlin, in the Kingdom of Prussia, Chemists, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent, bearing date the Eighteenth day of December, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-eight, in the
10 thirty-second year of Her reign, did, for Herself, Her heirs and successors, give and grant unto us, the said Charles Liebermann and Charles Graebe, Her special licence that we, the said Charles Liebermann and Charles Graebe, our executors, administrators, and assigns, or such
15 others as we, the said Charles Liebermann and Charles Graebe, our executors, administrators, and assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within the United Kingdom of Great Britain and Ireland, the Channel Islands, and Isle of Man, an Invention for "IMPROVEMENTS
20 IN PREPARING COLORING MATTERS," upon the condition (amongst others) that we, the said Charles Liebermann and Charles Graebe, our executors or administrators, by an instrument in writing under our, or their, or one of their hands and seals, should particularly describe and ascertain the nature of the said Invention, and in what manner the same was to
25 be performed, and cause the same to be filed in the Great Seal Patent Office within six calendar months next and immediately after the date of the said Letters Patent.

NOW KNOW YE, that we, the said Charles Liebermann and Charles Graebe, do hereby declare the nature of our said Invention, and in what
30 manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement (that is to say) :—

The following is the manner in which we prefer to proceed for preparing the anthrakinson or oxanthracene :—We take 1 part of anthracene,
2½ parts by weight of bi-chromate of potassium, and from 10 to 15 parts
35 of concentrated acetic acid, and we heat these substances together in a vessel, either of glass or clay, to from 100° to 120° C. till nearly all the

Liebermann & Graebe's Improvements in Coloring Matters.

bi-chromate of potassium is dissolved and the liquid has acquired a deep green color. We then recover the acetic acid not consumed in the reaction by distillation, and treat the residue with water to remove the chromic acetate. From the insoluble mass we obtain the anthraquinon in a pure state by distilling the whole in a retort of glass or iron. In the place 5 of the acetic acid may be used sulphuric acid diluted with 1 or 2 parts of water, and in the place of the bi-chromate of potassium any other chromate or chromic acid may be employed.

Instead of the method just described we in some cases employ the following:—We heat anthracene in a vessel of glass or clay with 10 10 parts of concentrated acetic acid to 100° C. or more, and we add nitric acid of 1·3 spec. gr. in small portions till the violent reaction ceases. After distillation of the acetic acid we purify the residue as before. We then convert the anthraquinon prepared by one of the methods above described into bibromanthraquinon. For this purpose we take 15 3 parts of anthraquinon and 5 parts of bromine, and we heat these substances to a temperature by preference of 100° C. for ten or twelve hours, or until nearly the whole of the bromine has disappeared, in a suitable close vessel, either of glass or glazed iron, which is capable of sustaining the pressure generated by the reaction. The apparatus is 20 then allowed to cool; it is opened in order to permit the escape of hydrobromic acid, which can be recovered by absorption either in water or in an alkaline solution. We purify the bibromanthraquinon remaining in the vessel as a solid substance by crystallisation from benzol.

Instead of the method before described for preparing the bibromanthraquinon we also employ the following:—We convert first the anthracene 25 into a bromine forming the tetrabromanthracene, known to chemists by the investigations of Anderson. We take one part of this tetrabromanthracene and heat it in a retort of glass or clay with about 5 parts of nitric acid of 1·3 spec. gr. to 100° C., as long as vapours of bromine are 30 evolved. We distill the greater portion of the nitric acid, wash the residue with water, and purify it by crystallisation from benzol. We thus receive the bibromanthraquinon as before in the form of a yellow solid mass. We then convert the bibromanthraquinon into alizarine. For this purpose we take 1 part of bibromanthraquinon, from 2 to 3 parts 35 of caustic potash or soda, and as much water as is necessary to dissolve the alkali, and we heat the whole in an open vessel of glass, glazed iron, or silver to from 180° to 260° C. for one hour, or till the mass has

Specification.

A.D. 1868.—N^o 3850.

5

Liebermann & Graebe's Improvements in Coloring Matters.

acquired a deep blue color. We then dissolve it in water and filter the violet solution, from which we precipitate the alizarine by an inorganic or organic acid. We collect the yellow flocks of alizarine thus obtained on a filter and wash them with water. By these methods we receive
 5 the alizarine in a form in which it can be employed in the same manner as the different preparations from madder.

In the place of bromine chlorine may be employed, but not so conveniently, since the reactions above described are more difficult to accomplish with chlorine than with bromine.

- 10 Having thus described the nature and particulars of our said Invention, and the manner of performing the same, we would have it understood that we do not confine ourselves to the exact details of the process herein-before given; but what we claim is, the artificial production of alizarine by first preparing bibromanthrakinon or bichloranthrakinon
 15 and then converting these substances into alizarine, as herein described.

In witness whereof, we, the said Charles Graebe and Charles Liebermann, have hereunto set our hands and seals, this Second day of June, in the year of our Lord 1869.

CHARLES GRAEBE. (L.S.)

20

CHARLES LIEBERMANN. (L.S.)

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
 Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1869.

Englisches Alizarinpatent (Sulfonsäuremethode) für Heinrich Caro, Carl Graebe und Carl Liebermann vom 25.6.1869 (No. 1936)



A.D. 1869, 25th JUNE. N^o 1936.

Preparing Coloring Matters.

LETTERS PATENT to Heinrich Caro, of Mannheim, Grand Duchy of Bade, Chemist, Charles Graebe, of Berlin, Kingdom of Prussia, Chemist, and Charles Liebermann, of Berlin, Chemist, for the Invention of "IMPROVEMENTS IN PREPARING COLORING MATTERS."

Sealed the 11th January 1870, in pursuance of an Order of the Lord Chancellor, and dated the 25th June 1869.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Heinrich Caro, Charles Graebe, and Charles Liebermann at the Office of the Commissioners of Patents, with their Petition, on the 25th June 1869.

We, HEINRICH CARO, of Mannheim, Grand Duchy of Bade, Chemist,
 5 CHARLES GRAEBE, of Berlin, Kingdom of Prussia, Chemist, and CHARLES LIEBERMANN, of Berlin, Chemist, do hereby declare the nature of the said Invention for "IMPROVEMENTS IN PREPARING COLORING MATTERS," to be as follows:—

This Invention relates to improvements on an Invention for which
 10 Letters Patent were granted to Charles Liebermann and Charles Graebe,

Caro, Graebe, & Liebermann's Impts. in Preparing Coloring Matters

for "Improvements in Preparing Coloring Matters," dated the 18th of December 1868, No. 3850, in which the preparation of artificial alizarine is based upon the action of caustic alkalies upon bibromanthraquinon or bichloranthraquinon. We have now discovered that a similar result may be obtained by substituting sulphuric acid for bromine or chlorine in the above process. We thus obtain the sulpho-acids anthraquinon, which by being dissolved in and heated with an excess of caustic alkali are converted into alizarine.

SPECIFICATION filed in pursuance of the conditions of the Letters Patent, and of an Order of the Lord Chancellor, by the said Heinrich Caro, Charles Graebe, and Charles Liebermann in the Great Seal Patent Office on the 13th January 1870.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, we, HEINRICH CARO, of Mannheim, Grand Duchy of Bade, Chemist, CHARLES GRAEBE, of Berlin, in the Kingdom of Prussia, Chemist, and CHARLES LIEBERMANN, of Berlin, Chemist, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent, bearing date the Twenty-fifth day of June, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-nine, in the thirty-third year of Her reign, did, for Herself, Her heirs and successors, give and grant unto us, the said Heinrich Caro, Charles Graebe, and Charles Liebermann, Her special license that we, the said Heinrich Caro, Charles Graebe, and Charles Liebermann, our executors, administrators, and assigns, or such others as we, the said Heinrich Caro, Charles Graebe, and Charles Liebermann, our executors, administrators, or assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within the United Kingdom of Great Britain and Ireland, the Channel Islands, and Isle of Man, an Invention for "IMPROVEMENTS IN PREPARING COLORING MATTERS," upon the condition (amongst others) that we, the said Heinrich Caro, Charles Graebe, and Charles Liebermann, our executors or administrators, by an instrument in writing under our hands and seals, or under the hand and seal of one of us, should particularly describe and ascertain the nature of the said Invention, and in what manner the same was to be performed, and

Specification.

A.D. 1869.—N° 1936.

3

Caro, Graebe, & Liebermann's Impts. in Preparing Coloring Matters.

cause the same to be filed in the Great Seal Patent Office on or before the Thirteenth day of January One thousand eight hundred and seventy.

NOW KNOW YE, that we, the said Heinrich Caro, Charles Graebe, 5 and Charles Liebermann, do hereby declare the nature of our said Invention, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement, that is to say:—

This Invention relates to improvements on an Invention granted to 10 Charles Liebermann and Charles Graebe for improvements in preparing coloring matters, dated the Eighteenth day of November One thousand eight hundred and sixty-eight, No. 3850, in which the preparation of artificial alizarine is based upon the action of caustic alkalies upon bibromanthrakinson or bichloranthrakinson. We have now discovered that a 15 similar result may be obtained by substituting sulphuric acid for bromine or chlorine in the above process. We thus obtain the sulphoacids of anthrakinson, which by being dissolved in and heated with an excess of caustic alkali are converted into alizarine.

This Invention relates to improvements in the production of coloring 20 matters, and more especially to improvements in the method of producing what is known as artificial alizarine from anthracene, a method of producing which was described in Letters Patent granted to Charles Liebermann and Charles Graebe, dated Eighteenth December One thousand eight hundred and sixty-eight, and consisted in the 25 production of artificial alizarine by converting anthracene into either bibromanthrakinson or bichloranthrakinson, and then acting upon the same by means of an alkali and precipitating the alizarine contained in the alkaline solution by means of an acid.

In the Complete Specification of the aforesaid Letters Patent granted 30 to Charles Liebermann and Charles Graebe two different series of processes are described for obtaining the brominated or chlorinated derivatives of anthrakinson.

In the first of these processes the anthracene is submitted to the action of oxidising agents, as is well understood, and the oxidised anthracene 35 or anthrakinson is then treated with bromine or chlorine.

In the second of these processes the anthracene is first treated with bromine or chlorine, and subsequently submitted to an oxydising process

Caro, Graebe, & Liebermann's Impts. in Preparing Coloring Matters.

in order that the desired compounds, videlicet, bibrom or bichlor anthrakinon, may be obtained.

In an analogous manner we now employ sulphuric acid as a substitute for the bromine or chlorine employed in the processes above referred to, and we thus obtain the sulphuric acid derivatives of 5 anthrakinon, which we call the sulpho-acids of anthrakinon.

Our Invention is carried into effect by means of either of the two processes, which we will proceed to describe.

In the one process we proceed as follows :—We take about one part by weight of anthrakinon and about three parts by weight of sulphuric acid of about the specific gravity of 1·848, and introduce the same into a retort, which may be made of glass or of porcelain or of other material not easily acted upon by sulphuric acid, and the contents are then to be heated up to about two hundred and sixty degrees centigrade, and the temperature is maintained until the mixture is found no longer to contain 15 any appreciable quantity of unaltered anthrakinon. The completion of this desired operation may be ascertained or tested by withdrawing a small portion of the product from time to time and continuing the operation at the high temperature until such product upon being diluted with water is found to form a substantially perfect solution, thereby indicating 20 that the anthrakinon has become either entirely or in greater part converted into the desired product. The results of this operation are then allowed to cool and are diluted with water; we then add carbonate of lime in order to neutralize and remove the excess of sulphuric acid contained in the solution; the mixture is then filtered, and to the 25 filtrate carbonate of potash or carbonate of soda, by preference in solution, is to be added until carbonate of lime is no longer precipitated; the mixture is then filtered and the clear solution is evaporated to dryness, by which means the potash or soda salts of what we call the sulpho-acids of anthrakinon are obtained and which are to be treated in the following 30 manner :—We take about one part by weight of this product and form two to three parts by weight of solid caustic soda or potash; water may be added or not, but by preference we add as much water as is necessary to dissolve the alkali after admixture; we heat the whole in a suitable vessel, and the heating operation is continued at a temperature of 35 from about one hundred and eighty degrees to about two hundred and sixty degrees centigrade for about one hour or until a portion of the mixture is found upon withdrawing and testing it to give a solution in

Caro, Graetz, & Liebermann's Impts. in Preparing Coloring Matters.

water, which being acidulated with an acid, for example sulphuric acid, will give a copious precipitate of the coloring matters. The heating operation having been found to have been continued for a sufficient time the resulting products are then dissolved in water, and
 5 we either filter or decant the solution of the same, from which we precipitate the coloring matters or artificial alizarine by means of a mineral or organic acid, such, for example, as sulphuric or acetic acid. The precipitated coloring matters thus obtained are collected in a filter or otherwise, and after having been washed may be employed
 10 for the purposes of dyeing and printing either in the same way as preparations of madder are now used or otherwise.

In carrying out our other process we proceed as follows:—We take about one part by weight of anthracene and about four parts by weight of sulphuric acid of specific gravity of about 1·848, and the mixture
 15 being contained in a suitable vessel is heated to a temperature of about one hundred degrees centigrade, at which temperature it is to be maintained for the space of about three hours; the temperature is then to be raised to about one hundred and fifty degrees centigrade, which temperature is to be maintained for about one hour or until a small
 20 portion of the product when submitted to the subsequent processes herein-after described is found to produce the desired colouring matters; we then allow the result obtained by this operation to cool, and dilute it with water, by preference in the proportion of about three times its weight. To the solution thus obtained we add for every part of an-
 25 thracene by weight which had been employed in the previous operation about from two to three parts by weight of peroxide of manganese, preferring to employ an excess, and we boil the whole strongly for some time, and in order fully to ensure the desired degree of oxidation the mixture may be subsequently concentrated and by preference be
 30 evaporated to dryness and the heat be continued until a small portion of the oxidised product when submitted to the subsequent processes herein-after described will produce the desired coloring matters. We then neutralise and remove the sulphuric acid contained in this mixture, and at the same time precipitate any oxides of manganese which may
 35 be held in solution by adding an excess of caustic lime, which we use by preference in the form of milk of lime, and we add the same until the mixture has an alkaline reaction. We then filter and add to the filtrate carbonate of potash or soda until there is no further precipitation of carbonate of lime. The solution is then filtered and

Caro, Graebe, & Liebermann's Impts. in Preparing Coloring Matters.

evaporated to dryness, and we thus obtain the potash or soda salts of what we call the sulpho-acids of anthrakinon.

In effecting the conversion of the oxydised products thus obtained into coloring matters or into what we call artificial alizarine, we proceed as follows:—We take one part by weight of this product and from 5 two to three parts by weight of solid caustic soda or potash, and water may be added or not, but by preference we add as much water as is necessary to dissolve the alkali. After admixture we heat the whole in a suitable vessel and continue the heating operation at a temperature from about one hundred and eighty degrees to about two 10 hundred and sixty degrees centigrade for about one hour, or until a portion of the mixture is found to give solution in water which upon acidulation with an acid, for example sulphuric acid, is found to give a copious precipitate of the coloring matters. The heating operation having been found to have been continued for a sufficient time 15 then dissolve the product in water, and either filter or decant the solution of the same, from which we precipitate the coloring matters or artificial alizarine by means of a mineral or organic acid, such, for example, as sulphuric or acetic acid. The precipitated coloring matters 20 thus obtained are collected on a filter or otherwise, and after having been washed may be employed for the purposes of dyeing and printing either in the same way as preparations of madder are now used or otherwise. Instead of acting upon anthracene by means of sulphuric acid of the density before mentioned fuming sulphuric acid may be employed, but we prefer to use the ordinary acid, as before described. 25

In order to effect the process of oxidation before referred to other oxidising agents may be used in place of the peroxide of manganese before mentioned, such, for example, as peroxide of lead, or chromic, nitric, or other acids capable of effecting the desired oxidation may be employed. If the oxidising agent be a soluble one, such, for instance, 30 as chromic acid, any excess of the oxidising agent that may have been employed should be removed or reduced before proceeding with the subsequent operation. Thus, for example, had chromic acid been used in excess, sulphurous acid may be passed through the product before adding the lime. In the case of the employment of nitric acid 35 the oxydised mixture should be heated until the greater proportion of the nitric acid has been evaporated, and until the sulphuric acid has become so concentrated that it commences to volatilise.

Specification.

A.D. 1869.—N^o 1936.

7

Caro, Graebe, & Liebermann's Impts. in Preparing Coloring Matters.

Although we have mentioned the employment of carbonate of lime and of caustic lime for the purpose of effecting the neutralization of the sulphuric acid existing in the solution of the products obtained from the treatment of anthraquinon and from anthracene, as herein-before described, 5 it will be understood that other bases which will neutralize the acid and which will not in any way be injurious in any of the subsequent processes may be substituted for the same.

Having now described our Invention, and methods we employ in carrying it into effect, we claim,—

- 10 Firstly. The manufacture of coloring matters by submitting anthraquinon to the action of sulphuric acid so as to obtain soluble compounds which we have called sulpho-acids of anthraquinon, treating the product of such operation with an alkali, and precipitating the coloring matters therefrom by means of an acid, as herein described.
- 15 Secondly. The manufacture of coloring matters by submitting anthracene to the action of sulphuric acid, oxydising the product thereby obtained, heating such oxydised product with an alkali, and subsequently precipitating the coloring matters therefrom by means of an acid, as herein described.

20 In witness whereof, I, the said Heinrich Caro, on behalf of myself and the said Charles Graebe and Charles Liebermann, have to this my Specification set my hand and seal, this Twenty-first day of December One thousand eight hundred and sixty-nine.

HEINRICH CARO. (L.S.)

LONDON :

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1870.

Englisches Alizarinpatent (Sulfonsäuremethode) für William Henry Perkin
vom 26.6.1869 (No. 1948)



A.D. 1869, 26th JUNE. N° 1948.

Coloring Matter.

LETTERS PATENT to William Henry Perkin, of Sudbury, in the County of Middlesex, for the Invention of "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF COLORING MATTER SUITABLE FOR DYEING AND PRINTING."

Scaled the 24th August 1869, and dated the 26th June 1869.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said William Henry Perkin at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 26th June 1869.

I, WILLIAM HENRY PERKIN, of Sudbury, in the County of Middlesex,
do hereby declare the nature of the said Invention for "IMPROVEMENTS
IN THE MANUFACTURE OF COLORING MATTER SUITABLE FOR DYEING AND PRINTING,"
to be as follows:—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of coloring matter suitable for dyeing and printing.

- 10 The process consists in heating the substance known to chemists as oxanthracene (a product of the oxidation of anthracene) with concentrated or fuming sulphuric acid until a portion of the mixture when

Perkin's Improvements in Coloring Matter.

added to water perfectly dissolves; the resulting product is then diluted with water and caustic soda or other alkali is added in considerable excess and until the solution is very strongly alkaline; the solution is then concentrated and heated up to a temperature of about 200 or 240° centigrade. The product then changes to a blue or bluish violet 5 color. The temperature is maintained until the color of the product ceases to become more intense. The colored mass is then dissolved in water and acidulated with hydrochloric or other convenient acid which causes the solution to become yellow and a yellowish precipitate to form; this precipitate is collected upon a filter, washed with water, 10 and is then in a suitable condition for use in dyeing and printing in the same manner as preparations of madder.

In the first operation an excess of sulphuric acid is generally used (say about one of oxanthracene and 5 of acid), this excess may afterwards be removed with carbonate of lime or carbonate of baryta, or 15 in other similar manner, so as to form a difficult soluble or insoluble compound with the excess of sulphuric acid, and soluble compounds with the oxanthracene product. The product is filtered and the solution treated with carbonate of soda and filtered from the precipitate of carbonate of lime or baryta which forms. The solution is then con- 20 centrated and treated with caustic or other alkali until the color is developed, the operation being conducted and finished as above described.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent, filed by the said William Henry Perkin in the Great Seal Patent 25 Office on the 24th December 1869.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, WILLIAM HENRY PERKIN, of Sudbury, in the County of Middlesex, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent, bearing date the Twenty-sixth day of June, in the 39 year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-nine, in the thirty-second year of Her reign, did, for Herself, Her heirs and successors, give and grant unto me, the said William Henry Perkin, Her special licence that I, the said William Henry Perkin, my

Perkin's Improvements in Coloring Matter.

executors, administrators, and assigns, or such others as I, the said William Henry Perkin, my executors, administrators, and assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term therein expressed, should and
 5 lawfully might make, use, exercise, and vend, within the United Kingdom of Great Britain and Ireland, the Channel Islands, and Isle of Man, an Invention for "**IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF COLORING MATTER SUITABLE FOR DYEING AND PRINTING**," upon the condition (amongst others) that I, the said William Henry Perkin, my executors or ad-
 10 ministrators, by an instrument in writing under my, or their, or one of their hands and seals, should particularly describe and ascertain the nature of the said Invention, and in what manner the same was to be performed, and cause the same to be filed in the Great Seal Patent Office within six calendar months next and immediately
 15 after the date of the said Letters Patent.

NOW KNOW YE, that I, the said William Henry Perkin, do hereby declare the nature of the said Invention, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement thereof (that is to say):—

20 This Invention has for its object improvements in the manufacture of coloring matter suitable for dyeing and printing.

The process consists in heating the substance known to chemists as oxanthracene (a product of the oxidation of anthracene) with concentrated or fuming sulphuric acid until a portion of the mixture when
 25 added to water perfectly dissolves; the resulting product is then diluted with water, having been by preference freed from excess of acid as herein-after described, and caustic soda or other alkali is added to it in considerable excess and until the solution is very strongly alkaline; the solution is then concentrated and heated up to a temperature of
 30 about 200° or 240° centigrade. The product then changes to a blue or bluish violet color. The temperature is maintained until the color of the product ceases to become more intense. The colored mass is then dissolved in water and acidulated with hydrochloric or other convenient acid which causes the solution to become yellow and a yellowish
 35 precipitate to form; this precipitate is collected upon a filter, washed with water, and is then in a suitable condition for use in dyeing and printing in the same manner as preparations of madder.

Perkin's Improvements in Coloring Matter.

In the first operation an excess of sulphuric acid is generally used (say about one of oxanthracene and five of acid), this excess may afterwards be removed with carbonate of lime or carbonate of baryta, or in other similar manner, so as to form a difficult soluble or insoluble compound with the excess of sulphuric acid, and a soluble compound 5 or soluble compounds with the oxanthracene product. The product is filtered and the solution treated with carbonate of soda and filtered from the precipitate of carbonate of lime or baryta which forms. The solution is then concentrated and treated with caustic or other alkali until the color is developed, the operation being conducted and finished 10 as above described.

In order that the said Invention may be most fully understood and readily carried into effect, I will proceed to describe more in detail the manner in which I prefer to conduct the manufacture.

I generally carry out this Invention in the following manner:—I 15 take oxanthracene and heat it with sulphuric acid, if the ordinary acid I prefer to heat it to near its boiling point, and then add the oxanthracene by degrees, maintaining the heat until a portion of the mixture is found to be soluble in water. The proportions I generally use are 1 part by weight of oxanthracene and 5 parts by weight of sulphuric 20 acid. If fuming acid be employed I generally mix the acid and oxanthracene in the proportion of 4 parts by weight of acid to 1 part by weight of oxanthracene, and heat the mixture up to a temperature of 180° to 220° until the product is found upon testing a portion of it to be soluble in water. The operation should be continued until it is 25 completely soluble, otherwise a portion of the oxanthracene is wasted.

In performing this operation by either methods glass or other vessels not easily acted upon by the acid should be employed. The product obtained either by means of ordinary or fuming sulphuric acid I dilute with a considerable quantity of water (say 20 times its bulk) and 30 mix it with sufficient powdered chalk or marble to render the solution neutral or nearly so, I then filter it from the insoluble sulphate of lime, washing the residue several times with fresh quantities of water. The solution thus obtained is then boiled and a solution of carbonate of soda added until carbonate of lime ceases to be precipitated, the 35 solution is again filtered or left to stand until the precipitate has subsided and the clear liquid poured off. This liquid (which is a soda

Perkin's Improvements in Coloring Matter.

salt of the soluble oxanthracene compound) is then evaporated to dryness or strongly concentrated and then mixed with caustic potash or soda either in powder or solution, and in quantity equal to about one and a half times to twice the weight of the oxanthracene acted
 5 upon. I prefer to use caustic potash or a mixture of caustic potash and soda, say, in the proportions of 2 parts by weight of potash to one part of soda. This mixture is then gradually heated up to a temperature of about 210° to 220°; a lower temperature or a higher one may be used, but I prefer those mentioned. The heating is continued until
 10 for some time no increase in the intensity of the color has been observed, this is best seen when a small portion is dissolved in water. Or a better test is to dissolve a sample of the product in water and add hydrochloric acid, a yellow precipitate falls and when on a comparison of several experiments this ceases to become more copious the operation is
 15 complete. The product is then dissolved in water acidulated with sulphuric, hydrochloric, or other convenient acid and thrown on a filter, and the precipitate washed until neutral or nearly so. This product may be used for dyeing and printing in the same manner as preparations of madder. The coloring matter contained in the yellow filtrate may
 20 be precipitated by neutralizing the solution with carbonate of soda and allowing it to stand, when it will principally settle down as a dark colored precipitate, which can be collected upon a filter or otherwise, and may be used for the preparation of pigments by precipitating its solution with alumina, baryta, or other base by usual methods, thus
 25 forming pigments or lakes. If it be desired to obtain the more soluble coloring matter as the chief product, the heating with caustic alkali should occupy a shorter time, or the amount of alkali used should be less, say, by one-half; on the other hand if the more soluble coloring matter has been obtained by mistake, it may be converted into the less
 30 soluble by a second treatment with caustic alkali. Caustic baryta, or strontia may be used instead of caustic potash or caustic soda with more or less success, but I much prefer in all cases to use either caustic potash or a mixture of potash and soda.

Having thus described the nature of my said Invention, and the
 35 manner of performing the same, I would have it understood I do not confine myself to the exact details described, but what I claim is, the manufacture of coloring matter suitable for dyeing and printing from

Perkin's Improvements in Coloring Matter.

the compound soluble in water which is obtained by heating oxanthracene with sulphuric acid, the said coloring matter being obtained by the process of heating such soluble compound (or its salt or compound with a base) with caustic potash or other caustic alkaline substance.

In witness whereof, I, the said William Henry Perkin, have here- 5
unto set my hand and seal, this Ninth day of December, in the
year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-nine.

W. H. PERKIN. (L.S.)

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1869.

LEBENS LAUF

Elisabeth Christine Vaupel

- 1.10.1956 Als älteste Tochter des Studiendirektors Ludwig Vaupel und seiner Ehefrau Waltraud, geb. Henseleit, in Luxemburg geboren.
- 1962-1964 Besuch der Europa-Schule in Luxemburg
- 1964-1966 Besuch der Robert-Koch-Schule in Wiesbaden
- 1966-1969 Besuch des humanistischen Diltthey-Gymnasiums in Wiesbaden
- 1969-1970 Besuch der Höheren Privatschule in Windhoek (Namibia)
- 1970-1974 Besuch des humanistischen Gymnasium Philippinum in Marburg/Lahn. Im Schuljahr 1972/73 als Stipendiat des British Council viermonatiger Besuch der High School in High Wycombe (Buckinghamshire/England).
Abitur am 22.5.1974 in Marburg/Lahn.
- 1974-1978 Im Wintersemester 1974/75 Aufnahme des Studiums der Chemie (Diplom) an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz. Vordiplom Chemie im Sommer 1978.
Im Wintersemester 1975/76 Aufnahme des Studiums der Biologie (Diplom) an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz. Zwischenprüfung Biologie im Frühjahr 1977.

1978-1982

Fortsetzung des Studiums an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg/Breisgau (Schwerpunkt: Biochemie).

1981 experimentelle Diplomarbeit am Lehrstuhl für Biochemie der Pflanzen des Botanischen Instituts der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg/Breisgau. Abschluß der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Januar 1982.

Im Sommersemester 1982 Aufnahme des Studiums der Geschichte.

1982-1987

Am Deutschen Museum München Arbeit an einer chemiehistorischen Dissertation über den in den Sondersammlungen des Museums archivierten Graebe-Nachlaß. Das Promotionsvorhaben wurde 1983 durch ein Stipendium der Stiftung Volkswagenwerk und vom 1.7.1985 - 30.6.1987 durch ein staatliches Promotionsstipendium gefördert.

Berufliche Tätigkeit

Vom 1.1.1981 - 31.12.1981 Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft aus DFG-Mitteln am Lehrstuhl für Biochemie der Pflanzen des Botanischen Instituts der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg/Breisgau; vom 16.8.1982 - 30.6.1985 Halbtagsstätigkeit als Verwaltungsangestellte am Institut für Geschichte der Technik der Technischen Universität München; seit 1.8.1987 wissenschaftlicher Volontär am Deutschen Museum München.

